

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 103 44 976.0

**Anmeldetag:** 27. September 2003

**Anmelder/Inhaber:** Rhein Chemie Rheinau GmbH,  
68219 Mannheim/DE; BAYER  
AKTIENGESELLSCHAFT,  
51368 Leverkusen/DE.

**Bezeichnung:** Mikrogele in vernetzbaren organischen  
Medien

**IPC:** C 08 L, C 08 J, C 09 D

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-  
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 21. Oktober 2004  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
Der Präsident  
Im Auftrag

*Kahle*

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

## MIKROGELE IN VERNETZBAREN, ORGANISCHEN MEDIEN

### PATENTANSPRÜCHE

- 5 1. Zusammensetzung, enthaltend mindestens ein vernetzbares, organisches Medium (A), welches bei einer Temperatur von 120°C eine Viskosität von weniger als 1000 mPas aufweist, und mindestens ein Mikrogel (B), dass nicht durch energiereiche Strahlen vernetzt ist.
- 10 2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Primärpartikel des Mikrogels (B) eine annähernd kugelförmige Geometrie aufweisen.
- 15 3. Zusammensetzung nach Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Abweichung der Durchmesser eines einzelnen Primärpartikels des Mikrogels (B), definiert als
- $$[(d1 - d2) / d1] \times 100,$$
- 20 worin d1 und d2 zwei beliebige Durchmesser des Primärpartikels sind und  $d1 > d2$  ist, weniger als 250 % beträgt.
- 25 4. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Primärpartikel des Mikrogels (B) eine durchschnittliche Teilchengröße von 5 bis 500 nm aufweisen.
- 30 5. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Mikrogele (B) in Toluol bei 23°C unlösliche Anteile von mindestens etwa 70 Gew.-% aufweisen.
6. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Mikrogele (B) in Toluol bei 23°C einen Quellungsindex von weniger als etwa 80 aufweisen.

7. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Mikrogele (B) Glasktemperaturen von  $-100^{\circ}\text{C}$  bis  $+100^{\circ}\text{C}$  aufweisen.

5

8. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Mikrogele (B) eine Breite des Glasübergangsbereichs von größer als etwa  $5^{\circ}\text{C}$  aufweisen.

10

9. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Mikrogele (B) durch Emulsionspolymerisation erhältlich sind.

15

10. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Mikrogel (B) auf Kautschuk basiert.

11. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Mikrogel (B) auf Homopolymeren oder statistischen Copolymeren basiert.

20

12. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Mikrogel (B) durch funktionelle, gegenüber  $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindungen reaktive Gruppen modifiziert ist.

25

13. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 12, worin das vernetzbare, organische Medium (A) über Heteroatome-enthaltende funktionelle Gruppen oder  $\text{C}=\text{C}$ -Gruppen vernetzbar ist.

30

14. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 13, die 1 bis 60 Gew.-% des Mikrogels (B), bezogen auf die Gesamtmenge der Zusammensetzung enthält.

15. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass sie 10 bis 99 Gew.-% des vernetzbaren, organischen Mediums (A) enthält.
- 5 16. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich Füllstoffe und Additive enthält.
- 10 17. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass sie mittels eines Homogenisators, einer Perlmühle oder einer Dreiwalze hergestellt worden ist.
- 15 18. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Viskosität von 25 mPas bis zu 5000000 mPas bei einer Drehzahl von  $5 \text{ s}^{-1}$ , bestimmt mit einem Kegel-Platte-Meßsystem nach DIN 53018, bei 20°C aufweist.
- 20 19. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß das Mikrogel (B) einen Quellungsindex in Toluol bei 23 °C von weniger als etwa 80 besitzt.
- 25 20. Verwendung der Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 19 zur Herstellung von Mikrogel-enthaltenden Polymeren.
- 30 21. Verwendung nach Anspruch 20 zur Herstellung von Mikrogel-enthaltenden thermoplastischen Elastomeren.
22. Verfahren zur Herstellung von Mikrogel-enthaltenden Polymeren durch Polymerisieren der Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 19.
23. Zusammensetzungen erhältlich nach Anspruch 22.
24. Verwendung der Zusammensetzungen nach Anspruch 23 zur Herstellung von Formkörpern oder Beschichtungen.

25. Verfahren zur Herstellung von Formkörpern oder Beschichtungen durch Formen oder Beschichten mit den Zusammensetzungen nach Anspruch 23.

5 26. Verfahren zur Herstellung der Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 19 und 23, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponenten (A) und (B) gemeinsam der Behandlung mit einem Homogenisator, einer Perlmühle oder einer Dreiwalze unterworfen werden.

10 27. Verwendung der nach dem Verfahren von Anspruch 26 hergestellten Zusammensetzung zur Herstellung von Mikrogel-enthaltenden Polymeren.

15 28. Anordnung, umfassend in räumlich voneinander getrennter Form: die Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 19 und 23 sowie eine Zusammensetzung, die ein Vernetzungsmittel für das vernetzbare, organische Medium (A) enthält.

## MIKROGELE IN VERNETZBAREN, ORGANISCHEN MEDIEN

### BESCHREIBUNG

5 Die Erfindung betrifft eine Zusammensetzung, die ein spezifisches organisches, vernetzbares Medium und mindestens ein nicht durch energiereiche Strahlen vernetztes Mikrogel aufweist, Verfahren zu ihrer Herstellung, Verwendungen der Zusammensetzungen, daraus hergestellte Mikrogel-

10 Es ist bekannt, Kautschukgele, auch modifizierte Kautschukgele, in Abmischungen mit verschiedensten Kautschuken einzusetzen, um beispielsweise den Rollwiderstand bei der Herstellung von KFZ-Reifen zu verbessern (siehe z.B. DE 42 20 563, GB-PS 10 78 400 EP 405 216 und EP 854 171). Hierbei werden die Kautschukgele immer in feste Matrices eingearbeitet. Bekannt ist auch

15 Druckfarbepigmente in dafür geeigneten flüssigen Medien fein verteilt einzuarbeiten, um letztendlich Druckfarben herzustellen (siehe z. B. EP 0 953 615 A2, EP 0 953 615 A3).

Hierbei werden Teilchengrößen von bis zu 100 nm erreicht. Für die Dispergierung können verschiedene Dispergierapparate wie Perlmühle, Dreiwalze

20 oder Homogenisator verwendet werden. Die Verwendung von Homogenisatoren sowie deren Funktionsweise ist beschrieben im Marketing Bulletin der Fa. APV Homogeniser Group – „High-pressure homogenisers processes, product and applications“ von William D. Pandolfe und Peder Baekgaard, hauptsächlich für die Homogenisierung von Emulsionen.

25 Nicht beschrieben in den genannten Dokumenten wird der Einsatz von Kautschukgelen als Feststoffkomponente in Mischungen mit vernetzbaren organischen Medien mit dem Ziel, feinstverteilte Kautschukgeldispersionen mit Teilchendurchmessern deutlich unter einem  $\mu\text{m}$  herzustellen sowie deren Homogenisierung mittels eines Homogenisators.

30 In Chinese Journal of Polymer Science, Band 20, Nr. 2, (2002), 93 – 98, werden durch energiereiche Strahlung vollständig vernetzte Mikrogele und ihre Verwendung zur Erhöhung der Schlagzähigkeit von Kunststoffen beschrieben. Bei der Herstellung spezieller Epoxyharzzusammensetzungen tritt intermediär eine

Mischung aus einem strahlenvernetzten carboxylendgestoppten Nitril-Butadien-Mikrogel und dem Diglycidylether von Bisphenol A auf. Weitere flüssige Mikrogel-enthaltende Zusammensetzungen werden nicht beschrieben.

- 5 Ähnlich offenbart die US 20030088036 A1 verstärkte wärmehärtende Harzzusammensetzungen, bei deren Herstellung ebenfalls strahlenvernetzte Mikrogelpartikel mit wärmehärtenden Prepolymeren vermischt werden (s. a. EP 1262510 A1).

In diesen Druckschriften wird als bevorzugte Strahlungsquelle zur Herstellung der Mikrogelpartikel eine radioaktive Cobaltquelle erwähnt.

- 10 Durch den Einsatz der Strahlenvernetzung werden sehr homogen vernetzte Mikrogel-Partikel erhalten. Nachteilig ist an dieser Art der Vernetzung jedoch insbesondere, dass eine Übertragung dieses Verfahrens aus dem Labormaßstab in eine großtechnische Anlage sowohl unter ökonomischen Gesichtspunkten als auch unter Arbeitssicherheitsaspekten nicht realistisch ist. Nicht durch  
15 energiereiche Strahlung vernetzte Mikrogele werden in den genannten Druckschriften nicht verwendet. Weiterhin ist bei der Verwendung vollständig strahlenvernetzter Mikrogele die Moduländerung von der Matrixphase zur dispergierten Phase unmittelbar. Hierdurch kann es bei schlagartiger Beanspruchung zu Abreißeffekten zwischen Matrix und dispergierter Phase  
20 kommen, wodurch die mechanischen Eigenschaften, das Quellverhalten und die Spannungsrisskorrosion etc. beeinträchtigt werden.

Hinweise auf die Verwendung nicht durch energiereiche Strahlung vernetzter Mikrogele finden sich in den genannten Druckschriften nicht.

- 25 Die Erfinder der vorliegenden Erfindung fanden nun, dass es möglich ist, nicht durch energiereiche Strahlung vernetzte Mikrogele in vernetzbaren, organischen Medien bestimmter Viskosität beispielsweise mit einem Homogenisator fein zu verteilen. Die Zerteilung der Mikrogele in dem vernetzbaren, organischen Medium bis in den Primärpartikelbereich ist beispielsweise eine Voraussetzung, um die Nanoeigenschaften der Mikrogele in  
30 jedweden Verwendungen, beispielsweise bei der Einarbeitung in Kunststoffen, nutzbar zu machen. Die erfindungsgemäßen, die speziellen Mikrogele und vernetzbare, organische Medien, enthaltenden Zusammensetzungen können eine Vielzahl neuer Anwendungen von Mikrogelen erschließen, die mit den Mikrogelen selbst bislang nicht zugänglich waren.

So eröffnen die mikrogelhaltigen Flüssigkeiten neue Applikationsmöglichkeiten wie z. B. Gießen, Spritzen, Beschichten, die den flüssigen Zustand als Voraussetzung haben.

Durch Polymerisation der erfindungsgemäßen, vernetzbare, organische Medien und Mikrogel enthaltenden Zusammensetzungen können aufgrund der erzielbaren feinen Verteilungen beispielsweise Kunststoffe mit völlig neuen Eigenschaften erhalten werden. Die erfindungsgemäßen Mikrogel-enthaltenden Zusammensetzungen können auf einer Vielzahl von Gebieten Anwendung finden, wie z.B. in elastomeren PU-Systemen (Kaltgießsysteme und Heißgießsysteme).

In den erfindungsgemäßen Mikrogel-enthaltenden Zusammensetzungen bilden an sich unverträgliche Materialien überraschend eine homogene Verteilung, die auch bei längerer Lagerung (6 Monate) stabil bleibt.

P. Pötschke et al., Kautschuk Gummi Kunststoffe, 50 (11) (1997) 787 zeigen, dass bei unverträglichen Materialien wie z.B. p-Phenylendiamin-Derivat als dispergierte Phase und TPU als umgebender Phase keine Domänen kleiner als 1,5 µm realisiert werden können. Es ist überraschend, dass mit den Mikrogelen der vorliegenden Erfindung derartig kleine dispergierte Phasen erreicht werden.

Es wurden weiterhin Mikrogel-haltige Zusammensetzungen gefunden, für die die unterschiedlichsten rheologischen Verhalten festgestellt wurden. In geeigneten Mikrogel-haltigen Zusammensetzungen wurde überraschenderweise eine sehr starke Strukturviskosität oder Thixotropie gefunden. Dies kann genutzt werden, um neben anderen Eigenschaften, das Fließverhalten von beliebigen flüssigen, vernetzbaren Zusammensetzungen durch Mikrogele gezielt zu steuern. Überraschenderweise wurde in aus den erfindungsgemäßen Mikrogel-haltigen Zusammensetzungen hergestellten Kunststoffen eine verbesserte Weiterreißfestigkeit festgestellt.

Die vorliegende Erfindung stellt somit eine Zusammensetzung bereit, enthaltend mindestens ein vernetzbares, organisches Medium (A), welches bei einer Temperatur von 120°C eine Viskosität von weniger als 1000 mPas aufweist, und mindestens ein Mikrogel (B), dass nicht durch energiereiche Strahlen vernetzt ist.

Bevorzugt ist die Viskosität des vernetzbaren, organischen Mediums (A) weniger als 750 mPas bei einer Temperatur von 120°C, noch bevorzugter weniger als 500 mPas bei einer Temperatur von 120°C.



Die Viskosität des vernetzbaren, organischen Mediums (A) wird bei einer Drehzahl von  $5 \text{ s}^{-1}$  einem Kegel-Platte-Meßsystem nach DIN 53018, bei  $120^\circ\text{C}$  bestimmt.

5 Mikrogele (B)

Das in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung verwendete das Mikrogel (B) ist ein nicht durch energiereiche Strahlung vernetztes Mikrogel. Energiereiche Strahlung meint hier zweckmäßig elektromagnetische Strahlung einer Wellenlänge von weniger als  $0,1 \mu\text{m}$ .

10 Die Verwendung von durch energiereiche Strahlung vollständig homogen vernetzten Mikrogelen ist nachteilig, weil sie im großtechnischen Maßstab praktisch nicht durchführbar ist und Probleme der Arbeitssicherheit aufwirft. Weiterhin kommt es in Zusammensetzungen, die unter Verwendung von durch energiereiche Strahlung vollständig homogen vernetzter Mikrogelen hergestellt wurden, bei schlagartiger Beanspruchung zu Abreißeffekten zwischen Matrix und dispergierter Phase, wodurch die mechanischen die mechanischen  
15 Eigenschaften, das Quellverhalten und die Spannungsrisskorrosion etc. beeinträchtigt werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weisen die  
20 Primärpartikel des Mikrogels (B) eine annähernd kugelförmige Geometrie auf. Als Primärpartikel werden nach DIN 53206:1992-08 die durch geeignete physikalische Verfahren (Elektronenmikroskop), als Individuen erkennbare, in der kohärenten Phase dispergierten Mikrogeteilchen bezeichnet (Vgl. z.B. Römpf Lexikon, Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998). Eine „annähernd kugelförmige“  
25 Geometrie bedeutet, dass die dispergierten Primärpartikel der Mikrogele bei der Ansicht der Zusammensetzung beispielsweise mit einem Elektronenmikroskop erkennbar im wesentlichen eine kreisförmige Fläche abbilden. Da die Mikrogele bei der Vernetzung des vernetzbaren organischen Mediums (A) ihre Form im wesentlichen nicht verändern, gelten die vorstehenden und nachstehenden  
30 Ausführungen in gleicher Weise auch für die durch Vernetzung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung erhaltenen mikrogele-enthaltenden Zusammensetzungen.

In den in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung enthaltenen Primärpartikeln des Mikrogels (B) beträgt die Abweichung der Durchmesser eines einzelnen Primärpartikels, definiert als

5 
$$[(d1 - d2) / d1] \times 100,$$

worin d1 und d2 zwei beliebige Durchmesser des Primärpartikels sind und d1 > d2 ist, bevorzugt weniger als 250 %, bevorzugter weniger als 200 %, noch bevorzugter weniger als 100 %.

10 Bevorzugt weisen mindestens 80 %, bevorzugter mindestens 90 %, noch bevorzugter mindestens 95% der Primärpartikel des Mikrogels eine Abweichung der Durchmesser, definiert als

$$[(d1 - d2) / d1] \times 100,$$

15

worin d1 und d2 zwei beliebige Durchmesser des Primärpartikels sind und d1 > d2 ist, von weniger als 250 %, bevorzugter weniger als 200 %, noch bevorzugter weniger als 100 % auf.

20 Die vorstehend erwähnte Abweichung der Durchmesser der einzelnen Partikel wird nach folgendem Verfahren bestimmt. Zunächst wird wie in den Beispielen beschrieben ein Dünnschnitt der erfindungsgemäßen Zusammensetzung hergestellt. Dann wird eine transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme bei einer Vergrößerung von beispielsweise 10.000fach oder 200.000fach hergestellt. In einer Fläche von 833,7 x 828,8 nm wird manuell an 10 Mikrogel-Primärpartikeln der größte und der kleinste Durchmesser als d1 und d2 bestimmt. Liegt die Abweichung bei allen 10 Mikrogel-Primärpartikeln jeweils unter 250 %, bevorzugter unter 200 %, noch bevorzugter unter 100 % so weisen die Mikrogel-Primärpartikeln das oben definierte Merkmal der Abweichung auf.

30 Liegt in der Zusammensetzung die Konzentration der Mikrogele so hoch, dass eine starke Überlagerung der sichtbaren Mikrogel-Primärpartikel erfolgt, kann die Auswertbarkeit durch vorheriges, geeignetes Verdünnen der Messprobe verbessert werden. In der erfindungsgemäßen Zusammensetzung weisen die Primärpartikel des Mikrogels (B) bevorzugt einen durchschnittlichen

Teilchendurchmesser von 5 bis 500 nm, bevorzugter von 20 bis 400 nm, noch bevorzugter von 50 bis 300 nm auf (Durchmesserangaben nach DIN 53206). Da sich die Morphologie der Mikrogele bei der Polymerisation bzw. Vernetzung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung im wesentlichen nicht verändert,

- 5 entspricht der durchschnittliche Teilchendurchmesser der dispergierten Primärpartikel im wesentlichen dem durchschnittlichen Teilchendurchmesser der dispergierten Primärpartikel in der durch Polymerisation bzw. Vernetzung erhaltenen Zusammensetzung.

- 10 In der erfindungsgemäßen Zusammensetzung weisen die Mikrogele (B) zweckmäßig in Toluol bei 23°C unlösliche Anteile (Gelgehalt) von mindestens etwa 70 Gew.-%, bevorzugter mindestens etwa 80 Gew.-%, noch bevorzugter mindestens etwa 90 Gew.-%. Der in Toluol unlösliche Anteil wird dabei in Toluol bei 23° bestimmt. Hierbei werden 250 mg des Mikrogels in 20 ml Toluol 24 Stunden unter Schütteln bei 23°C gequollen. Nach Zentrifugation mit 20.000 Upm  
15 wird der unlösliche Anteil abgetrennt und getrocknet. Der Gelgehalt ergibt sich aus der Differenz der Einwaage und des getrockneten Rückstands und wird in Prozent angegeben.

- In der erfindungsgemäßen Zusammensetzung weisen die Mikrogele (B) zweckmäßig in Toluol bei 23°C einen Quellungsindex von weniger als etwa 80,  
20 bevorzugter von weniger als 60 noch bevorzugter von weniger als 40 auf. So können die Quellungsindizes der Mikrogele (Qi) besonders bevorzugt zwischen 1 – 15 und 1-10 liegen. Der Quellungsindex wird aus dem Gewicht des in Toluol bei 23°C für 24 Stunden gequollenen, lösungsmittelhaltigen Mikrogels (nach Zentrifugation mit 20.000 Upm) und dem Gewicht des trockenen Mikrogels  
25 berechnet:

$$Q_i = \text{Naßgewicht des Mikrogels} / \text{Trockengewicht des Mikrogels}.$$

- 30 Zur Ermittlung des Quellungsindex läßt man genauer 250 mg des Mikrogels in 25 ml Toluol 24 h unter Schütteln quellen. Das Gel wird abzentrifugiert und gewogen und anschließend bei 70 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und nochmals gewogen.

In der erfindungsgemäßen Zusammensetzung weisen die Mikrogele (B) zweckmäßig Glastemperaturen  $T_g$  von  $-100^{\circ}\text{C}$  bis  $+100^{\circ}\text{C}$ , bevorzugter von  $-80^{\circ}\text{C}$  bis  $+80^{\circ}\text{C}$  auf.

Weiterhin weisen die in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung  
5 eingesetzten Mikrogele (B) zweckmäßig eine Breite des Glasübergangs von größer als  $5^{\circ}\text{C}$ , bevorzugt größer als  $10^{\circ}\text{C}$ , bevorzugter größer als  $20^{\circ}\text{C}$  auf. Mikrogele, die eine solche Breite des Glasübergangs aufweisen, sind in der Regel – im Gegensatz zu vollständig homogen strahlenvernetzten Mikrogelen – nicht vollständig homogen vernetzt. Dies führt dazu, dass die Moduländerung von der  
10 Matrixphase zur dispergierten Phase in den aus den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen hergestellten vernetzbaren bzw. polymerisierten Zusammensetzungen nicht unmittelbar ist. Hierdurch kommt es bei schlagartiger Beanspruchung dieser Zusammensetzungen nicht zu Abreißeffekten zwischen Matrix und dispergierter Phase, wodurch die mechanischen Eigenschaften, das  
15 Quellverhalten und die Spannungsrissskorrosion etc. vorteilhaft beeinflusst werden.

Die Bestimmung der Glasübergangstemperaturen ( $T_g$ ) und der Breite des Glasübergangs ( $\Delta T_g$ ) der Mikrogele erfolgt durch Differentialthermoanalyse (DTA, engl. DSC) unter folgenden Bedingungen:

Für die Bestimmung von  $T_g$  und  $\Delta T_g$  werden zwei Abkühl-/Aufheiz-Zyklen  
20 durchgeführt.  $T_g$  und  $\Delta T_g$  werden im zweiten Aufheiz-Zyklus bestimmt. Für die Bestimmungen werden 10-12 mg des ausgewählten Mikrogels in einem DSC-Probenbehälter (Standard-Aluminium-Pfanne) von Perkin-Elmer eingesetzt. Der erste DSC-Zyklus wird durchgeführt, indem die Probe zuerst mit flüssigem Stickstoff auf  $-100^{\circ}\text{C}$  abgekühlt und dann mit einer Geschwindigkeit von 20K/min  
25 auf  $+150^{\circ}\text{C}$  aufgeheizt wird. Der zweite DSC-Zyklus wird durch sofortige Abkühlung der Probe begonnen, sobald eine Probentemperatur von  $+150^{\circ}\text{C}$  erreicht ist. Die Abkühlung erfolgt mit einer Geschwindigkeit von ungefähr 320 K/min. Im zweiten Aufheizzyklus wird die Probe wie im ersten Zyklus noch einmal auf  $+150^{\circ}\text{C}$  aufgeheizt. Die Aufheizgeschwindigkeit im zweiten Zyklus ist erneut  
30 20K/min.  $T_g$  und  $\Delta T_g$  werden graphisch an der DSC-Kurve des zweiten Aufheizvorgangs bestimmt. Für diesen Zweck werden an die DSC-Kurve drei Geraden angelegt. Die 1. Gerade wird am Kurventeil der DSC-Kurve unterhalb  $T_g$ , die 2. Gerade an dem durch  $T_g$  verlaufenden Kurvenast mit Wendepunkt und die

3. Gerade an dem Kurvenast der DSC- Kurve oberhalb  $T_g$  angelegt. Auf diese Weise werden drei Geraden mit zwei Schnittpunkten erhalten. Beide Schnittpunkte sind jeweils durch eine charakteristische Temperatur gekennzeichnet. Die Glasktemperatur  $T_g$  erhält man als Mittelwert dieser beiden Temperaturen und die  
5 Breite des Glasübergangs  $\Delta T_g$  erhält man aus der Differenz der beiden Temperaturen.

Die in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung enthaltenen, nicht durch energiereiche Strahlung vernetzten Mikrogele (B), die bevorzugt auf der Basis von Homopolymeren oder statistischen Copolymeren sind, können in an sich  
10 bekannter Weise hergestellt werden (s. zum Beispiel EP-A- 405 216, EP-A- 854171, DE-A 4220563, GB-PS 1078400, DE 197 01 489.5, DE 197 01 488.7, DE 198 34 804.5, DE 198 34 803.7, DE 198 34 802.9, DE 199 29 347.3, DE 199 39 865.8, DE 199 42 620.1, DE 199 42 614.7, DE 100 21 070.8, DE 100 38 488.9, DE 100 39 749.2, DE 100 52 287.4, DE 100 56 311.2 und DE 100 61 174.5. In  
15 den Patent(anmeldungen) EP-A 405 216, DE-A 4220563 sowie in GB-PS 1078400 wird die Verwendung von CR-, BR- und NBR-Mikrogelen in Mischungen mit doppelbindungshaltigen Kautschuken beansprucht. In DE 197 01 489.5 wird die Verwendung von nachträglich modifizierten Mikrogelen in Mischungen mit doppelbindungshaltigen Kautschuken wie NR, SBR und BR beschrieben.

20 Unter Mikrogelen werden zweckmäßig Kautschukpartikel verstanden, die insbesondere durch Vernetzung folgender Kautschuke erhalten werden:

BR: Polybutadien,

ABR: Butadien/Acrylsäure-C1-4Alkylestercopolymere,

IR: Polyisopren,

25 SBR: Styrol-Butadien-Copolymerisate mit Styrolgehalten von 1-60, vorzugsweise 5-50 Gewichtsprozent,

X-SBR: carboxylierte Styrol-Butadien-Copolymerisate

FKM: Fluorkautschuk,

ACM: Acrylatkautschuk,

30 NBR: Polybutadien-Acrylnitril-Copolymerisate mit Acrylnitrilgehalten von 5-60, vorzugsweise 10-50 Gewichtsprozent,

X-NBR: carboxlierte Nitrilkautschuke

CR: Polychloropren

- IIR: Isobutylen/Isopren-Copolymerisate mit Isoprengehalten von 0,5-10 Gewichtsprozent,  
BIIR: bromierte Isobutylen/Isopren-Copolymerisate mit Bromgehalten von 0,1-10 Gewichtsprozent,  
5 CIIR: chlorierte Isobutylen/Isopren-Copolymerisate mit Bromgehalten von 0,1-10 Gewichtsprozent,  
HNBR: teil- und vollhydrierte Nitrilkautschuke  
EPDM: Ethylen-Propylen-Dien-Copolymerisate,  
EAM: Ethylen/Acrylatcopolymere,  
10 EVM: Ethylen/Vinylacetatcopolymere  
CO und  
ECO: Epichlorhydrinkautschuke,  
Q: Silikonkautschuke,  
AU: Polyesterurethanpolymerisate,  
15 EU: Polyetherurethanpolymerisate  
ENR: Epoxydierter Naturkautschuk oder Mischungen davon.

Die Herstellung der unvernetzten Mikrogel-Ausgangsprodukte erfolgt zweckmäßig durch folgende Methoden:

1. Emulsionspolymerisation
- 20 2. Lösungspolymerisation von Kautschuken, die über Variante 1 nicht zugänglich sind,
3. Außerdem können natürlich vorkommende Latices wie z.B. Naturkautschuklatex eingesetzt werden.

- In der erfindungsgemäßen Zusammensetzung sind die verwendeten  
25 Mikrogele (B) bevorzugt solche, die durch Emulsionspolymerisation und Vernetzung erhältlich sind.

- Bei der Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Mikrogele durch Emulsionspolymerisation werden beispielsweise folgende, radikalisch polymerisierbare Monomere eingesetzt: Butadien, Styrol, Acrylnitril, Isopren, Ester  
30 der Acryl- und Methacrylsäure. Tetrafluorethylen, Vinylidenfluor, Hexafluorpropen, 2-Chlorbutadien, 2,3-Dichlorbutadien sowie doppelbindungshaltige Carbonsäuren wie z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Itakonsäure etc., doppelbindungshaltige Hydroxyverbindungen wie z.B. Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxyethylacrylat, Hydroxybutylmethacrylat,

Aminfunktionalisierte (Meth)acrylate, Acrolein, N-Vinyl-2-pyrrolidon, N-Allyl-Harnstoff und N-Allyl-Thioharnstoff sowie sekundäre Amino-(meth)-acrylsäureester wie 2-tert-Butylaminoethylmethacrylat und 2-tert-Butylaminoethylmethacrylamid etc. Die Vernetzung des Kautschukgels kann direkt während der Emulsionspolymerisation, wie durch Copolymerisation mit vernetzend wirkenden multifunktionellen Verbindungen oder durch anschließende Vernetzung wie untenstehend beschrieben erreicht werden. Bevorzugte multifunktionelle Comonomere sind Verbindungen mit mindestens zwei, vorzugsweise 2 bis 4 copolymerisierbaren C=C-Doppelbindungen, wie Diisopropenylbenzol, Divinylbenzol, Divinylether, Divinylsulfon, Diallylphthalat, Triallylcyanurat, Triallylisocyanurat, 1,2-Polybutadien, N,N'-m-Phenylmaleimid, 2,4-Toluylenbis(maleimid) und/oder Triallyltrimellitat. Darüber hinaus kommen in Betracht die Acrylate und Methacrylate von mehrwertigen, vorzugsweise 2- bis 4-wertigen C2 bis C10 Alkoholen, wie Ethylenglykol, Propandiol-1,2, Butandiol, Hexandiol, Polyethylenglykol mit 2 bis 20, vorzugsweise 2 bis 8 Oxyethyleneinheiten, Neopentylglykol, Bisphenol-A, Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Sorbit mit ungesättigten Polyestern aus aliphatischen Di- und Polyolen sowie Maleinsäure, Fumarsäure, und/oder Itaconsäure.

Die Vernetzung zu Kautschuk-Mikrogelen während der Emulsionspolymerisation kann auch durch Fortführung der Polymerisation bis zu hohen Umsätzen oder im Monomerzulaufverfahren durch Polymerisation mit hohen internen Umsätzen erfolgen. Eine andere Möglichkeit besteht auch in der Durchführung der Emulsionspolymerisation in Abwesenheit von Reglern.

Für die Vernetzung der unvernetzten oder der schwach vernetzten Mikrogel-Ausgangsprodukte im Anschluß an die Emulsionspolymerisation setzt man am besten die Latices ein, die bei der Emulsionspolymerisation erhalten werden. Prinzipiell kann diese Methode auch bei nichtwässrigen Polymerdispersionen angewandt werden, die auf andere Weise wie z.B. durch Umlösung zugänglich sind. Auch Naturkautschuklatices können auf diese Weise vernetzt werden.

Geeignete, vernetzend wirkende Chemikalien sind beispielsweise organische Peroxide, wie Dicumylperoxid, t-Butylcumylperoxid, Bis-(t-butyl-peroxyisopropyl)benzol, Di-t-butylperoxid, 2,5-Dimethylhexan-2,5-dihydroperoxid, 2,5-Dimethylhexin-3,2,5-dihydroperoxid, Dibenzoyl-peroxid, Bis-(2,4-

dichlorobenzoyl)peroxid, t-Butylperbenzoat sowie organische Azoverbindungen, wie Azo-bis-isobutyronitril und Azo-bis-cyclohexannitril sowie Di- und Polymercaptoverbindungen, wie Dimercaptoethan, 1,6-Dimercaptohexan, 1,3,5-Trimercaptotriazin und Mercapto-terminierte Polysulfidkautschuke wie Mercapto-terminierte Umsetzungsprodukte von Bis-Chlorethylformal mit Natriumpolysulfid.

Die optimale Temperatur zur Durchführung der Nachvernetzung ist naturgemäß von der Reaktivität des Vernetzers abhängig und kann bei Temperaturen von Raumtemperatur bis ca. 180 °C gegebenenfalls unter erhöhtem Druck durchgeführt werden (siehe hierzu Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. Auflage, Band 14/2, Seite 848). Besonders bevorzugte Vernetzungsmittel sind Peroxide.

Die Vernetzung C=C-Doppelbindungen enthaltender Kautschuke zu Mikrogelen kann auch in Dispersion bzw. Emulsion bei gleichzeitiger, partieller, ggf. vollständiger, Hydrierung der C=C- Doppelbindung durch Hydrazin wie in US 5,302,696 oder US 5,442,009 beschrieben oder ggf. andere Hydrierungsmitteln, beispielsweise Organometallhydridkomplexe erfolgen.

Vor, während oder nach der Nachvernetzung kann ggf. eine Teilchenvergrößerung durch Agglomeration durchgeführt werden.

Bei dem erfindungsgemäß verwendeten Herstellungsverfahren werden stets nicht vollständig homogen vernetzte Mikrogele erhalten, die die oben beschriebenen Vorteile aufweisen können.

Auch Kautschuke, die durch Lösungspolymerisation hergestellt werden, können als Ausgangsprodukte für die Herstellung der Mikrogele dienen. In diesen Fällen geht man von den Lösungen dieser Kautschuke in geeigneten organischen Lösungen aus.

Man stellt die gewünschten Größen der Mikrogele dadurch her, daß man die Kautschuklösung in einem flüssigen Medium, vorzugsweise in Wasser gegebenenfalls unter Zugabe geeigneter oberflächenaktiver Hilfsmitteln wie z.B. Tensiden mittels geeigneter Aggregate mischt, so daß eine Dispersion des Kautschuks im geeigneten Teilchengrößenbereich erhalten wird. Für die Vernetzung der dispergierten Lösungskautschuke geht man wie zuvor für die nachträgliche Vernetzung von Emulsionspolymerisaten beschriebenen, vor. Als Vernetzer eignen sich die zuvor genannten Verbindungen, wobei man das für die



Herstellung der Dispersion eingesetzte Lösungsmittel gegebenenfalls vor der Vernetzung z.B. destillativ entfernen kann.

Als Mikrogele zur Herstellung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung können sowohl nicht-modifizierte Mikrogele, die im wesentlichen keine reaktiven Gruppen insbesondere an der Oberfläche aufweisen als auch, modifizierte, mit funktionellen Gruppen, insbesondere an der Oberfläche modifizierte Mikrogele verwendet werden. Letztere können durch chemische Umsetzung der bereits vernetzten Mikrogele mit gegenüber C=C-Doppelbindungen reaktiven Chemikalien hergestellt werden. Diese reaktiven Chemikalien sind insbesondere solche Verbindungen, mit deren Hilfe polare Gruppen wie z.B. Aldehyd-, Hydroxyl-, Carboxyl-, Nitril- etc. sowie schwefelhaltige Gruppen, wie z.B. Mercapto-, Dithiocarbamat-, Polysulfid-, Xanthogenat-, Thiobenzthiazol- und/oder Dithiophosphorsäuregruppen und/oder ungesättigte Dicarbonsäuregruppen an die Mikrogele chemisch gebunden werden können. Dies trifft auch auf N,N'-m-Phenylendiamin zu. Ziel der Mikrogelmodifizierung ist die Verbesserung der Mikrogelverträglichkeit, wenn die erfindungsgemäße Zusammensetzung zur Herstellung der späteren Matrix, in die das Mikrogel eingearbeitet ist, oder die erfindungsgemäße Zusammensetzung zur Einarbeitung in eine Matrix verwendet wird, um eine gute Verteilbarkeit bei der Herstellung sowie eine gute Ankopplung zu erreichen.

Besonders bevorzugte Methoden der Modifizierung sind die Pfropfung der Mikrogele mit funktionellen Monomeren sowie die Umsetzung mit niedermolekularen Agentien.

Für die Pfropfung der Mikrogele mit funktionellen Monomeren geht man zweckmäßigerweise von der wässrigen Mikrogeldispersion aus, die man mit polaren Monomeren wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Itakonsäure, Hydroxyethyl-(meth)-acrylat, Hydroxypropyl-(meth)-acrylat, Hydroxybutyl-(meth)-acrylat, Acrylamid, Methacrylamid, Acrylnitril, Acrolein, N-Vinyl-2-pyrrolidon, N-Allyl-Harnstoff und N-Allyl-Thioharnstoff sowie sekundären Amino-(meth)-acrylsäureester wie 2-tert-Butylaminoethylmethacrylat und 2-tert-Butylaminoethylmethacrylamid unter den Bedingungen einer radikalischen Emulsionspolymerisation umsetzt. Auf diese Weise werden Mikrogele mit einer Kern/Schale-Morphologie erhalten, wobei die Schale eine hohe Verträglichkeit mit der Matrix aufweisen soll. Es ist wünschenswert, daß das im Modifikationsschritt

verwendete Monomer möglichst quantitativ auf das unmodifizierte Mikrogele aufpfropft. Zweckmäßigerweise werden die funktionellen Monomere vor der vollständigen Vernetzung der Mikrogele hinzudosiert.

Prinzipiell denkbar ist auch eine Pfropfung der Mikrogele in nichtwässrigen Systemen, wobei auf diese Weise auch eine Modifikation mit Monomeren durch ionische Polymerisationsmethoden möglich wird.

Für eine Oberflächenmodifikation der Mikrogele mit niedermolekularen Agentien kommen insbesondere folgende Reagentien in Frage: elementarer Schwefel, Schwefelwasserstoff und/oder Alkylpolymercaptanen, wie 1,2-Dimercaptoethan oder 1,6-Dimercaptohexan, desweiteren Dialkyl- und Dialkylaryldithiocarbamat, wie den Alkalisalzen von Dimethyldithiocarbamat und/oder Dibenzylidithiocarbamat, ferner Alkyl- und Arylxanthogenaten, wie Kaliummethylxanthogenat und Natrium-isopropylxanthogenat sowie die Umsetzung mit den Alkali- oder Erdalkalisalzen der Dibutyldithiophosphorsäure und Dioctyldithiophosphorsäure sowie Dodecyldithiophosphorsäure. Die genannten Reaktionen können vorteilhafterweise auch in Gegenwart von Schwefel durchgeführt werden, wobei der Schwefel unter Bildung polysulfidischer Bindungen mit eingebaut wird. Zur Addition dieser Verbindung können Radikalstarter wie organische und anorganische Peroxide und/oder Azoinitiatoren, zugesetzt werden.

Auch eine Modifikation doppelbindungshaltiger Mikrogele wie z.B. durch Ozonolyse sowie durch Halogenierung mit Chlor, Brom und Jod kommen infrage. Auch eine weitere Umsetzung modifizierter Mikrogele wie z.B. die Herstellung hydroxylgruppenmodifizierter Mikrogele aus epoxydierten Mikrogele wird als chemische Modifikation von Mikrogele verstanden.

In einer bevorzugten Ausführungsform sind die Mikrogele durch Hydroxyl-Gruppen insbesondere auch an der Oberfläche davon modifiziert. Der Hydroxylgruppengehalt der Mikrogele wird durch Umsetzung mit Acetanhydrid und Titration der hierbei frei werdenden Essigsäure mit KOH nach DIN 53240 als Hydroxyl-Zahl mit der Dimension mg KOH/g Polymer bestimmt. Die Hydroxylzahl der Mikrogele liegt bevorzugt zwischen 0,1-100, noch bevorzugter zwischen 0,5-50 mg KOH/g Polymer.

Die Menge des eingesetzten Modifizierungsmittels richtet sich nach dessen Wirksamkeit und den im Einzelfall gestellten Anforderungen und liegt im Bereich

von 0,05 bis 30 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtmenge an eingesetztem Kautschuk-Mikrogel, besonders bevorzugt sind 0,5-10 Gewichtsprozent bezogen auf Gesamtmenge an Kautschukgel.

Die Modifizierungsreaktionen können bei Temperaturen von 0-180 °C, bevorzugt 20-95 °C, ggf. unter Druck von 1-30 bar, durchgeführt werden. Die Modifizierungen können an Kautschuk-Mikrogelen in Substanz oder in Form ihrer Dispersion vorgenommen werden, wobei beim letzten Fall inerte organische Lösungsmittel oder auch Wasser als Reaktionsmedium verwendet werden können. Besonders bevorzugt wird die Modifizierung in wäßriger Dispersion des vernetzten Kautschuks durchgeführt.

Die Verwendung von unmodifizierten Mikrogelen ist insbesondere bei erfindungsgemäßen Zusammensetzungen bevorzugt, die vernetzbare Medien enthalten, die zur Bildung von unpolaren thermoplastischen Werkstoffen (A) führen, wie zum Beispiel Polypropylen, Polyethylen und Blockcopolymeren auf Basis von Styrol, Butadien und Isopren (SBR, SIR) sowie hydrierten Isopren-Styrol-Blockcopolymeren (SEBS), und üblichen TPE-Os und TPE-Vs, etc.

Die Verwendung von modifizierten Mikrogelen ist insbesondere bei erfindungsgemäßen Zusammensetzungen bevorzugt, die vernetzbare Medien enthalten, die zur Bildung von polaren thermoplastischen Werkstoffen (A) führen, wie zum Beispiel PA, TPE-A, PU, TPE-U, PC, PET, PBT, POM, PMMA, PVC, ABS, PTFE, PVDF, etc.

Der mittlere Durchmesser der hergestellten Mikrogele kann mit hoher Genauigkeit beispielsweise auf 0,1 Mikrometer (100 nm)  $\pm$  0,01 Mikrometer (10 nm) eingestellt werden, so dass beispielsweise eine Teilchengrößenverteilung erreicht wird, bei der mindestens 75 % aller Mikrogel-Partikel zwischen 0,095 Mikrometer und 0,105 Mikrometer groß sind. Andere mittlere Durchmesser der Mikrogele insbesondere im Bereich zwischen 5 bis 500 nm lassen sich mit gleicher Genauigkeit (mindestens Gew.-75 % aller Teilchen liegen um das Maximum der integrierten Korngrößenverteilungskurve (bestimmt durch Lichtstreuung) in einem Bereich von  $\pm$  10 % oberhalb und unterhalb des Maximums) herstellen und einsetzen. Dadurch kann die Morphologie der in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung dispergierten Mikrogele praktisch „punktgenau“ eingestellt und damit die Eigenschaften der erfindungsgemäßen Zusammensetzung sowie der daraus beispielsweise hergestellten Kunststoffe eingestellt werden.

Die Aufarbeitung der so hergestellten Mikrogele kann beispielsweise durch Eindampfen, Koagulation, durch Co-koagulation mit einem weiteren Latexpolymer, durch Gefrierkoagulation (vgl. US-PS 2187146) oder durch Sprühtrocknung erfolgen. Bei der Aufarbeitung durch Sprühtrocknung können handelsübliche auch

5 Fließhilfen wie beispielsweise  $\text{CaCO}_3$  oder Kieselsäure zugesetzt werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Zusammensetzung basiert das Mikrogel (B) auf Kautschuk.

In einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Zusammensetzung ist das Mikrogel (B) durch funktionelle, gegenüber  $\text{C}=\text{C}$ -

10 Doppelbindungen reaktive Gruppen modifiziert.

In einer bevorzugten Ausführungsform weist das Mikrogel (B) einen Quellungsindex in Toluol bei  $23^\circ\text{C}$  von 1 bis 15 auf.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung weist bevorzugt eine Viskosität von 25 mPas bis zu 5000000 mPas, bevorzugter 200 mPas bis zu 3000000 mPas

15 bei einer Drehzahl von  $5\text{ s}^{-1}$  in einem Kegelplattenviskosimeter nach DIN 53018 bei  $20^\circ\text{C}$  auf.

#### Organisches, vernetzbares Medium (A)

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung enthält mindestens ein

20 organisches Medium (A), welches bei einer Temperatur von  $120^\circ\text{C}$  eine Viskosität von weniger als 1000 mPas, bevorzugt 750 mPas noch bevorzugter 500 mPas aufweist.

Die Viskosität des vernetzbaren, organischen Mediums (A) wird bei einer Drehzahl von  $5\text{ s}^{-1}$  einem Kegel-Platte-Meßsystem nach DIN 53018, bei  $120^\circ\text{C}$

25 bestimmt.

Ein solches Medium ist bei Raumtemperatur ( $20^\circ\text{C}$ ) flüssig bis fest, bevorzugt flüssig bzw. fließfähig.

Organisches Medium im Sinne der Erfindung bedeutet, dass das Medium mindestens ein Kohlenstoffatom enthält.

Bevorzugt handelt es sich bei den vernetzbaren, organischen Medien (A) um solche, die über Heteroatome enthaltende funktionelle Gruppen oder  $\text{C}=\text{C}$ -Gruppen vernetzbar sind.

30

Als Komponente (A) werden bevorzugt bei Raumtemperatur ( $20^\circ\text{C}$ ) flüssige, vernetzbare Medien eingesetzt, die im allgemeinen durch Reaktion mit

einer weiteren Komponente (C), durch radikalische, insbesondere peroxidische Vernetzung in Gegenwart von Radikalstartern oder durch UV-Strahlung, wie im folgenden aufgeführt zu Kunststoffen ausgehärtet werden.

Die Wahl einer zur Vernetzung geeigneten Komponente (C) für ein  
5 geeignetes vernetzbares organisches Medium (A) ist an sich dem Fachmann geläufig, und es kann auf die einschlägige Fachliteratur verwiesen werden.

Die für die Herstellung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen geeigneten flüssigen, vernetzbaren, organischen Medien (A) sind beispielsweise  
10 Polyole auf Polyester-, Polyether- oder Polyetherpolyesterbasis und Epoxidharze, ungesättigte Polyesterharze und Acrylatharze. Diese Harze und ihre Härter sind dadurch gekennzeichnet, dass eine Komponente eine Funktionalität nahe 2,0 hat und die Andere eine Funktionalität von 2 bis 2,5 besitzt, so dass Polymere entstehen, die linear oder schwach verzweigt, aber nicht chemisch vernetzt sind<sup>0)</sup>.

Polyesterpolyole werden durch Kondensation von Dicarbonsäuren mit  
15 überschüssigen Mengen von Di- oder Polyolen hergestellt oder beruhen auf Caprolactonen<sup>1)</sup>.

Als Polyetherpolyole werden bevorzugt solche auf Basis Propylenoxid und/oder Ethylenoxid eingesetzt<sup>1)</sup>. Auch kommen Polyoxytetramethylenglykole zum Einsatz<sup>1)</sup>.

20 Die Anlagerung von Alkylenoxiden an Di- oder Polyamine führt zu stickstoffhaltigen basischen Polyethern<sup>1)</sup>. Die genannten Polyole werden bevorzugt mit aromatischen Isocyanaten, wie TDI (Toluylendiisocyanat) oder MDI (Methyldiphenyldiisocyanat), in bestimmten Fällen auch mit NDI (Naphthalin-1,5-diisocyanat) oder TODI (3,3'-Dimethyl-4,4'-diisocyanato-biphenyl) und deren  
25 Derivaten, aromatischen Polyisocyanaten auf gleicher Basis oder aliphatischen Isocyanaten (HDI, IPDI, H<sub>12</sub>MDI (4,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat), HTDI (Methylcyclohexyldiisocyanat), XDI (Xylylendiisocyanat), TMDI (Trimethylhexamethyldiisocyanat), DMI (Dimeryldiisocyanat)) oder aliphatischen Polyisocyanaten auf gleicher Basis wie dem Trimeren des HDI  
30 (Hexamethyldiisocyanat) oder des IPDI (Isophorondiisocyanat) umgesetzt<sup>2)</sup>.

Epoxidharze werden mit aminischen Härter, Aminaddukten, Aminen oder Polyaminen oder Säureanhydriden, ausgehärtet.

Epoxidharze werden hergestellt durch Umsetzung von Phenolen oder Alkoholen mit Epichlorhydrin. Das auch mengenmäßig bedeutendste Harz ist der Bisphenol-

A-Diglycidylether neben dem Bisphenol-F-Diglycidylether<sup>3)</sup>. Weitere Epoxidharze sind die Verdünner wie Hexandiglycidylether, die Epoxid-Novolake, die Glycidylester, die Glycidylamine, die Glycidylisocyanurate und die cycloaliphatischen Epoxide.

5           Wichtige Amine sind die aliphatischen und cycloaliphatischen Amine wie Diethylentriamin (DETA), Triethylentetramin (TETA), 3,3',5-Trimethylhexamethylendiamin (TMD), Isophorondiamin (IPD), m-Xylylendiamin (MXDA), die aromatischen Amine wie Methylendianilin (MDA), 4,4'-Diaminodiphenylsulfon (DDS), Amin-Addukt wie z. B. aus TMD und Bisphenol-A-  
10 diglycidylether und DETA-Phenol-Mannichbase, Polyaminoamide sie wie bei der Amidbildung aus Polyethylenaminen und Monomer- und Dimerfettsäuren entstehen, und Dicyandiamid<sup>4)</sup>. Amine mit niedriger Funktionalität sind die entsprechenden alkylierten Typen.

Cyclische Säureanhydride sind z. B. Phthalsäureanhydrid (PSA) und  
15 Hexahydrophthalsäureanhydrid<sup>4)</sup>.

Ungesättigte Polyesterharze sind lineare, lösliche Polykondensationsprodukte aus hauptsächlich Malein- bzw. Fumarsäure und zweiwertigen Alkoholen, die in einem zur Copolymerisation befähigten Monomeren, meist Styrol, gelöst sein können, und werden durch Zugabe von  
20 Peroxiden polymerisiert<sup>5)</sup>.

Als Säuren können in den UP-Harzen Adipin-, Phthalsäure, Phthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Tetrachlorphthalsäure, Tetrabromphthalsäure, Hetsäure und Endo-methylen-tetrahydrophthalsäureanhydrid eingesetzt. Als Diole für UP-Harze kommen  
25 hauptsächlich 1,2- und 1,3-Propandiol, Ethylenglykol, Diethylenglykol, Dipropylenglykol und Monoallylether von Glycerin und Trimethylolpropan zum Einsatz<sup>5)</sup>.

Verwendete Monomere neben sonstigen polymerisierbaren Monomeren sind z. B. Styrol, alpha-Methylstyrol, Methylacrylat, Methylmethacrylat und  
30 Vinylacetat<sup>5)</sup>.

Die Vernetzung der erfindungsgemäßen, vernetzbaren Zusammensetzung wird bevorzugt peroxidisch oder durch UV-Licht bzw. Elektronenstrahlen durchgeführt<sup>5)</sup>.

Den ungesättigten Polyesterharzen ähnlich sind die Vinylester wie sie z. B. von Dow – Derakane und Derakane Momentum - hergestellt werden.

Weitere mögliche vernetzbare Medien sind Methylmethacrylat, Alkylmethacrylate, Alkylacrylate oder Mischungen mit Comonomeren wie

5 Methacrylaten oder Acrylaten, welche durch Peroxide oder UV-Strahlung / Elektronenstrahlung gehärtet werden. In den oben beschriebenen Materialien können auch Polymere oder Copolymere der genannten Monomere gelöst sein.

Für die Härtung mit UV-Strahlung / Elektronenstrahlung werden insbesondere Monomere wie z. B. 2-Ethylhexylacrylat (EHA), Stearylacrylat und

10 Polyetheracrylate wie z. B. Polyethylenglykoldiacrylat 400 (PEG400DA), Polyesteracrylate, die z. B. aus Polyesterpolyolen bzw. entsprechenden Polyol-/Polycarbonsäurengemischen durch Veresterung mit Acrylsäure hergestellt werden, Urethanacrylate und acrylierte Polyacrylate eingesetzt<sup>6)</sup>.

Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung der erfindungsgemäßen

15 Zusammensetzung zur Herstellung von Mikrogel-enthaltenden Polymeren, wie vorstehend erläutert.

Werden als vernetzbare Komponente (A) solche Komponenten verwendet, die zur Bildung von thermoplastischen Polymeren führen würden, stellt man völlig überraschend fest, das Mikrogel-enthaltende Polymere erhalten werden, die sich

20 wie thermoplastische Elastomere verhalten. Die Erfindung betrifft somit insbesondere auch thermoplastische Elastomere, die durch die Polymerisation bzw. Vernetzung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen, die die Komponente (A) enthalten, erhalten werden.

Die Erfindung betrifft weiterhin auch die Polymere bzw. Vernetzungsprodukte,

25 insbesondere die thermoplastischen Elastomere, die durch Vernetzen bzw. Polymerisieren der die Mikrogele und die vernetzbare Komponente (A) enthaltenden Zusammensetzungen erhalten werden, sowie die daraus nach üblichen Verfahren hergestellten Formkörper und Beschichtungen.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen erlauben dabei eine

30 besonders einfache und gleichmäßige Einarbeitung von Mikrogelen in Polymere, wodurch die erhaltenen Polymere überraschend verbesserte Eigenschaften besitzen.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung enthält bevorzugt 1 bis 60 Gew.-%, bevorzugter 3 – 40 Gew.-%, noch bevorzugter 5 – 25 Gew.-% des Mikrogels (B), bezogen auf die Gesamtmenge der Zusammensetzung.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung enthält weiterhin bevorzugt 10 bis 5 99 Gew.-%, bevorzugter 30 bis 95 Gew.-%, noch bevorzugter 40 bis 90 Gew.-%, weiterhin bevorzugter 50 bis 85 Gew.-% des vernetzbaren, organischen Mediums (A).

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung besteht bevorzugt aus dem vernetzbaren, organischen Medium (A) und dem Mikrogel (B) und gegebenenfalls 10 den unten stehenden weiteren Komponenten. Die Anwesenheit von Wasser ist nicht bevorzugt, bevorzugter ist die Anwesenheit von Wasser ausgeschlossen.

In einer weiteren Ausführungsform kann die erfindungsgemäße Zusammensetzung beispielsweise zusätzlich nicht-vernetzbare organische Medien, wie insbesondere organische Lösungsmittel, gesättigte oder aromatische 15 Kohlenwasserstoffe, Polyetheröle, Esteröle, Polyetheresteröle, Phosphorsäureester, siliciumhaltige Ölen und Halogenkohlenwasserstoffen oder Kombinationen derselben, Füllstoffe, Pigmente, Katalysatoren und Additive, wie Dispergierhilfsmittel, Entlüfter, Fließmittel, Verlaufsmittel, Hilfsmittel zur Untergrundbenetzung, Haftverbesserer zur Steuerung der Untergrundbenetzung, 20 zur Steuerung der Leitfähigkeit, Hilfsmittel zur Steuerung der Farbtonstabilität, des Glanzes und des Ausschwimmens enthalten.

Dabei lassen sich insbesondere die genannten Additive besonders gleichmäßig in die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen einarbeiten, was wiederum zur Verbesserung der daraus hergestellten 25 Polymerzusammensetzungen führt.

Besonders geeignete Pigmente und Füllstoffe zur Herstellung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen, die das vernetzbare Medium (A) enthalten, und daraus hergestellter Mikrogel-enthaltenden Kunststoffe sind beispielsweise: anorganische und organische Pigmente, silikatische Füllstoffe wie 30 Kaolin, Talkum, Carbonate wie Calciumcarbonat und Dolomit, Bariumsulfat, Metalloxide, wie Zinkoxid, Calciumoxid, Magnesiumoxid, Aluminiumoxid, hochdisperse Kieselsäuren (gefällte und thermisch hergestellte Kieselsäuren), Metallhydroxide, wie Aluminiumhydroxid und Magnesiumhydroxid, Glasfasern und Glasfaserprodukte (Latten, Stränge oder Mikrogelaskugeln), Kohlenstofffasern,



Thermoplastfasern (Polyamid, Polyester, Aramid), Kautschukgele auf Basis Polychloropren und/oder Polybutadien oder auch aller anderer vorher beschriebener Gelpartikel, die einen hohen Vernetzungsgrad besitzen und Teilchengröße 5 bis 1000 nm.

- 5 Die genannten Füllstoffe können alleine oder im Gemisch eingesetzt werden. In einer besonders bevorzugten Ausführung des Verfahrens werden 1 – 30 Gewichtsteile Kautschukgel (B), gegebenenfalls zusammen mit 0,1 bis 40 Gewichtsteilen Füllstoffen, und 30 – 99 Gewichtsteile flüssiges, vernetzbares Medium (A) zur Herstellung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen  
10 eingesetzt.

- Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können weitere Hilfsmittel enthalten wie Vernetzer, Reaktionsbeschleuniger, Alterungsschutzmittel, Wärmestabilisatoren, Lichtschutzmittel, Ozonschutzmittel, Weichmacher, Tackifier, Treibmittel, Farbstoffe, Wachse, Streckmittel, organische Säuren, Verzögerer,  
15 sowie Füllstoffaktivatoren, wie beispielsweise Trimethoxysilan, Polyethylenglykol, Lösungsmittel, wie die oben genannten, oder andere, die in den beschriebenen Industrien bekannt sind.

- Die Hilfsmittel werden in üblichen Mengen, die sich u.a. nach dem Verwendungszweck richten, eingesetzt. Übliche Mengen sind z.B. Mengen von 0,1  
20 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die eingesetzte Menge an flüssigem, vernetzbaren Medium (A).

- In einer bevorzugten Ausführungsform wird die erfindungsgemäße Zusammensetzung mittels eines Homogenisators, Perlmühle oder einer Dreivalze hergestellt. Nachteilig an der Perlmühle ist der vergleichsweise eingeschränkte  
25 Viskositätsbereich (tendenziell dünne Zusammensetzungen), hohe Reinigungsaufwand, teure Produktwechsel der verwendbaren Zusammensetzungen sowie der Abrieb von Kugeln und Mahlapparatur.

- Besonders bevorzugt erfolgt die Homogenisierung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen mittels eines Homogenisators oder einer Dreivalze.  
30 Nachteilig an der Dreivalze ist der vergleichsweise eingeschränkte Viskositätsbereich (tendenziell sehr dicke Zusammensetzungen), geringer Durchsatz und die nicht geschlossene Arbeitsweise (schlechter Arbeitsschutz).

Sehr bevorzugt erfolgt die Homogenisierung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen mittels eines Homogenisators. Der Homogenisator erlaubt

es dünne und dicke Zusammensetzungen bei hohem Durchsatz zu verarbeiten (hohe Flexibilität). Produktwechsel sind vergleichsweise schnell und problemlos möglich.

Die Dispergierung der Mikrogele (B) im flüssigen Medium (A) erfolgt im  
5 Homogenisator im Homogenisierventil (s. Abb. 1).

Bei dem erfindungsgemäß eingesetzten Verfahren werden Agglomerate in Aggregate und/oder Primärpartikel zerteilt. Agglomerate sind physikalisch trennbare Einheiten, bei deren Dispergierung keine Änderung der Primärpartikelgröße erfolgt.

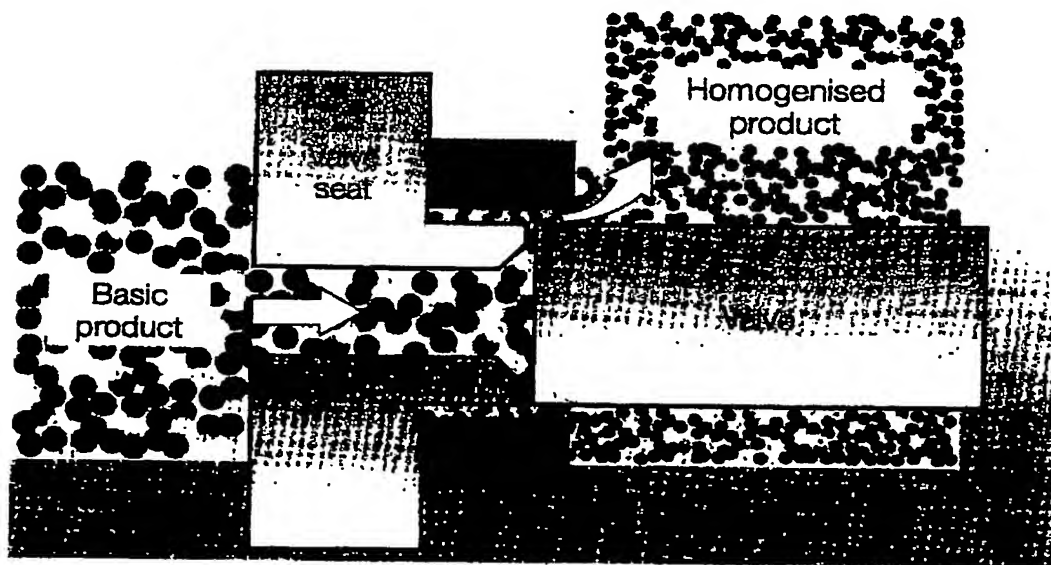


Abb. 1. Funktionsweise des Homogenisierventils.

(Darin bedeuten:

Basic product: Ausgangsprodukt,

15 Valve seat: Ventilsitz

Valve: Ventil

Homogenised product: Homogenisiertes Produkt).

Das zu homogenisierende Produkt tritt in das Homogenisierventil mit  
langsamer Geschwindigkeit ein und wird im Homogenisierspalt auf hohe  
20 Geschwindigkeiten beschleunigt. Die Dispergierung erfolgt hinter dem Spalt  
hauptsächlich aufgrund von Turbulenzen und Kavitation<sup>7)</sup>.

Die Temperatur der erfindungsgemäßen Zusammensetzung beträgt bei Aufgabe in den Homogenisator zweckmäßig -40 – 140°C, vorzugsweise 20 - 80 °C.

5 Die zu homogenisierende erfindungsgemäßen Zusammensetzung wird zweckmäßig bei einem Druck von 200 bis 4000 bar, bevorzugt 500 – 2000 bar, sehr bevorzugt 900 – 2000 bar im Gerät homogenisiert. Die Anzahl der Durchläufe richtet sich nach der Güte gewünschten Dispergiertgüte und kann zwischen einem und 20 Durchgängen variieren.

10 Die erfindungsgemäß hergestellten Zusammensetzungen besitzen eine besonders feine Partikelverteilung, die besonders mit dem Homogenisator erreicht wird, der auch hinsichtlich der Flexibilität des Verfahrens bezüglich variierender Viskositäten der flüssigen Medien und der resultierenden Zusammensetzungen und notwendigen Temperaturen sowie der Dispergiertgüte äußerst vorteilhaft ist (Beispiel 4).

15 Die Erfindung wird mit Blick auf die folgenden Beispiele näher erläutert. Die Erfindung ist selbstverständlich nicht auf diese Beispiele beschränkt.

### Beispiele

20 **Beispiel 1:** Hydroxylgruppenmodifiziertes SBR-Gele (RFL 403A) in Desmophen 1150

25 In dem nachfolgend beschriebenen Beispiel wird gezeigt, dass unter Verwendung eines hydroxylgruppenmodifizierten Mikrogels auf Basis von SBR mit einem Homogenisator durch Anwendung von 900 bis 1000 bar eine erfindungsgemäße Mikrogel-Zusammensetzung mit Teilchendurchmessern von 220 nm und kleiner hergestellt werden kann.

In der nachfolgenden Tabelle ist die Zusammensetzung der erfindungsgemäßen Mikrogelzusammensetzung angegeben:

30

1. Desmophen 1150	79,7
2. RFL 403 A	20

3. Tego Airex 980 0,3

<b>Summe</b>	<b>100</b>
--------------	------------

Desmophen 1150 ist ein verzweigter Polyalkohol mit Ester- und Ether-Gruppen der Fa. Bayer AG zur Herstellung von zähelastischen Beschichtungen.

Bei Tego Airex 980, ein organisch modifiziertes Polysiloxan, handelt es sich um einen Entlüfter der Fa. Tego Chemie Service GmbH.

RFL 403A ist ein vernetztes, oberflächenmodifiziertes Kautschukgel auf Basis SBR der Fa. RheinChemie Rheinau GmbH.

RFL 403 A besteht aus 70 Gew.-% Butadien, 22 Gew.-% Styrol, 5 Gew.-% Ethylenglykoldimethacrylat (EGDMA) und 3 Gew.-% Hydroxyethylmethacrylat (HEMA).

#### Herstellungsbeispiel 1 zu RFL 403A

Mikrogel auf Basis von hydroxylmodifiziertem SBR, hergestellt durch direkte Emulsionspolymerisation unter Verwendung des vernetzenden Comonomers Ethylenglykoldimethacrylat

Es werden 350 g des Na-Salzes einer langkettigen Alkylsulfonsäure (368,4 g Mersolat K30/95 der Bayer AG) und 27 g des Na-Salzes methylenverbrückter Naphthalinsulfonsäure (Baykanol PQ der Bayer AG) in 2,03 kg Wasser gelöst und in einem 5 l-Autoklaven vorgelegt. Der Autoklav wird dreimal evakuiert und mit Stickstoff beaufschlagt. Danach werden 872 g Butadien, 274 g Styrol, 69 g Ethylen-glykoldimethacrylat (90%ig), 38,5 g Hydroxyethylmethacrylat (96%) zugegeben. Die Reaktions-mischung wird unter Rühren auf 30°C aufgeheizt. Anschließend wird eine wäßrige Lösung bestehend aus 25 g Wasser, 180 mg Ethylendiamintetraessigsäure (Merck-Schuchardt), 150 mg Eisen(II)-sulfat\*7H<sub>2</sub>O, 400 mg Rongalit C (Merck-Schuchardt) sowie 500 mg Trinatriumphosphat\*12H<sub>2</sub>O zudosiert. Die Reaktion wird durch Zugabe einer wäßrigen Lösung von 350 mg p-Menthanhydroperoxid (Trigonox NT 50 der Akzo-Degussa) und 25 g Mersolat K 30/95, gelöst in 25 g Wasser gestartet. Nach 2,5 Stunden Reaktionszeit wird die Reaktionstemperatur auf 40 °C erhöht. Nach 5 Stunden Reaktionszeit aktiviert man mit einer wäßrigen Lösung bestehend aus 25 g Wasser, in dem 25 g Mersolat K30/95 und 350 mg p-Menthanhydroperoxid (Trigonox NT 50) gelöst sind, nach. Bei Erreichen eines Polymerisationsumsatzes von 95-99 % wird die

Polymerisation durch Zugabe einer wäßrigen Lösung von 2,5 g Diethylhydroxylamin gelöst in 50 g Wasser, abgestoppt. Danach werden nicht umgesetzte Monomeren durch Strippen mit Wasserdampf aus dem Latex entfernt. Der Latex wird filtriert und wie im Beispiel 2 der US 6399706 mit Stabilisator  
5 versetzt, koaguliert und getrocknet.

RFL 403B besteht aus 80 Gew.-% Styrol, 12 Gew.-% Butadien, 5 Gew.-% Ethylenglykoldimethacrylat (EGDMA) und 3 Gew.-% Hydroxyethylmethacrylat (HEMA). RFL 403 B wird in Analogie zu RFL 403 A hergestellt, wobei bei der Polymerisation 996 g Styrol, 149 g Butadien, 62 g Ethylenglykoldimethacrylat und  
10 37 g Hydroxyethylmethacrylat eingesetzt werden.

Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung wurde Desmophen 1150 vorgelegt und RFL 403A und Tego Airex 980 unter Rühren mittels Dissolver zugeben. Die Mischung wurde einen Tag lang stehen gelassen und dann mit dem Homogenisator weiterverarbeitet.

15 Die erfindungsgemäße Zusammensetzung wurde bei Raumtemperatur in den Homogenisator gegeben und bei 900 bis 1000 bar im Batchbetrieb 19 mal durch den Homogenisator gegeben. Beim ersten Durchgang erwärmt sich die Zusammensetzung auf ca. 40°C, beim zweiten Durchgang auf ca. 70°C. Es wurde darauf geachtet, dass die Temperatur der Zusammensetzung 120°C nicht  
20 überschreitet, was durch Abkühlen im Kühlschrank realisiert wurde.

Der mittlere Teilchendurchmesser der Mikrogelpartikel wurde durch ein LS 230 Beckman-Coulter-Gerät mittels Laserlichtstreuung gemessen. Der d50-Wert der Mikrogelpartikel beträgt vor der Homogenisierung 112 µm und nach der Homogenisierung 220 nm.

25 Der (theoretische) Primärpartikeldurchmesser von 70 nm wird bei 10 % der Teilchen in der Zusammensetzung erreicht. Dabei ist zu beachten, dass die statische Laserlichtstreuung im Gegensatz zur Ultrazentrifuge keine absoluten Werte liefert. Die Werte sind bei dieser Zusammensetzung tendenziell zu hoch.

Das LS 230 Beckman-Coulter-Gerät verwendet als Meßmethode ein  
30 statisches Verfahren, die Laserdiffraktometrie (LD). Der Messbereich kann durch Zuschalten der PIDS-Technologie (PIDS: polarization intensity differential scattering) von 2000 µm bis hinab zu 40 nm erweitert werden.

**Beispiel 2:** Hydroxylgruppenmodifiziertes SBR-Gele (RFL 403A) in Desmophen RC-PUR KE 8306

In dem nachfolgend beschriebenen Beispiel wird gezeigt, daß unter Verwendung von hydroxylgruppenmodifizierten Mikrogelen auf Basis von SBR erfindungsgemäße Zusammensetzungen, die Partikel oder Partikelagglomerate mit Teilchendurchmessern hauptsächlich im Bereich von 50 nm bis 500 nm, bei einem mittleren Teilchendurchmesser von ca. 250 µm, enthalten, in einem Homogenisator durch Anwendung von 900 bis 1000 bar hergestellt werden können.

In der nachfolgenden Tabelle ist die Zusammensetzung der Mikrogelpaste angegeben:

10

1. RC-PUR KE 8306	93,3
2. Byk-LP X 6331	0,2
3. RFL 403A	6,5
<hr/>	
<b>Summe</b>	<b>100</b>
<hr/>	

Bei RC-PUR KE 8306 handelt es sich um eine aktivierte Polyolabmischung zur Herstellung von PUR im Kaltgießverfahren der Fa. RheinChemie Rheinau GmbH.

15 Als Vernetzungs-Komponente wird RC-DUR 120, ein aromatisches Polyisocyanat der Fa. RheinChemie Rheinau GmbH, eingesetzt.

Bei Byk-LP X 6331 handelt es sich um einen Entlüfter für PU-Systeme der Fa. Byk-Chemie GmbH.

20 RFL 403A ist ein vernetztes, oberflächenmodifiziertes Kautschukgel auf Basis SBR der Fa. Rhein Chemie Rheinau GmbH. RFL 403 B wurde oben beschrieben.

Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung wurde RC-PUR KE 8306 vorgelegt und Byk-LP X 6331 und RFL 403A oder RFL 403 B unter Rühren zugeben. Die Mischung wurde mindestens einen Tag lang stehen gelassen und dann mit dem Homogenisator weiterverarbeitet.

25

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzung wurde bei Raumtemperatur in den Homogenisator gegeben und bei 900 bis 1000 bar im Batchbetrieb 2 mal durch den Homogenisator gegeben. Beim ersten Durchgang erwärmt sich die Mikrogelpaste auf ca. 40°C, beim zweiten Durchgang auf ca. 70°C.

Im Anschluß wurde die erfindungsgemäße Zusammensetzung mit RC-DUR 120 zu einem Polymer umgesetzt, das zu der Klasse der Kaltgießelastomere gehört.

Die Teilchengrößen der Kautschukgelpartikel und –agglomerate sowie die Struktur der Kautschukgelagglomerate im erhaltenen PUR-E wurden mittels TEM-Aufnahmen untersucht (s. Abb. 2 und 3).

Durch die besonders homogene Verteilung der Mikrogele in der Polyolkomponente von RC-PUR KE 8306 werden besondere Eigenschaften wie eine verbesserte Weiterreißfestigkeit und bessere Schlagzähigkeit erzielt (siehe nachfolgende Tabelle).

	MG-Gehalt	Shore D	Weiterreißfestigkeit	Schlagzähigkeit
	[%]	[-]	[N/mm]	[kJ/m <sup>2</sup> ]
KE 8306	0 <sup>1)</sup>	82	29	48
KE 8306	5 <sup>1)</sup>	82	47	62
KE 8306	10 <sup>1)</sup>	81	51	65
KE 8306	10 <sup>2)</sup>	83	43	-

1) RFL 403 A

2) RFL 403 B

#### Nachweis der Morphologie

Der Nachweis der Morphologie erfolgt mit Hilfe von Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM)-Aufnahmen.

##### 1. TEM:

Probenpräparation für die Transmissions-elektronenmikroskopischen Untersuchungen.

Kryo-Ultramikrotomie

##### Vorgehensweise:

Unter Kryobedingungen wurden mittels Diamantmesser Dünnschnitte mit einer Schnittdicke von ca. 70 nm hergestellt. Zur Verbesserung des Kontrastes wurde bei einzelnen Dünnschnitten mit OsO<sub>4</sub> kontrastiert.

Die Dünnschnitte wurden auf Kupfernetze übertragen, getrocknet und im TEM  
zunächst großflächig begutachtet. Daraufhin wurden mit 80 kV  
Beschleunigungsspannung bei 12000facher Vergrößerung, dargestellte Fläche =  
833,7 \* 828,8 nm, charakteristische Bildausschnitte mittels digitaler Bildsoftware  
5 zu Dokumentationszwecken gespeichert.

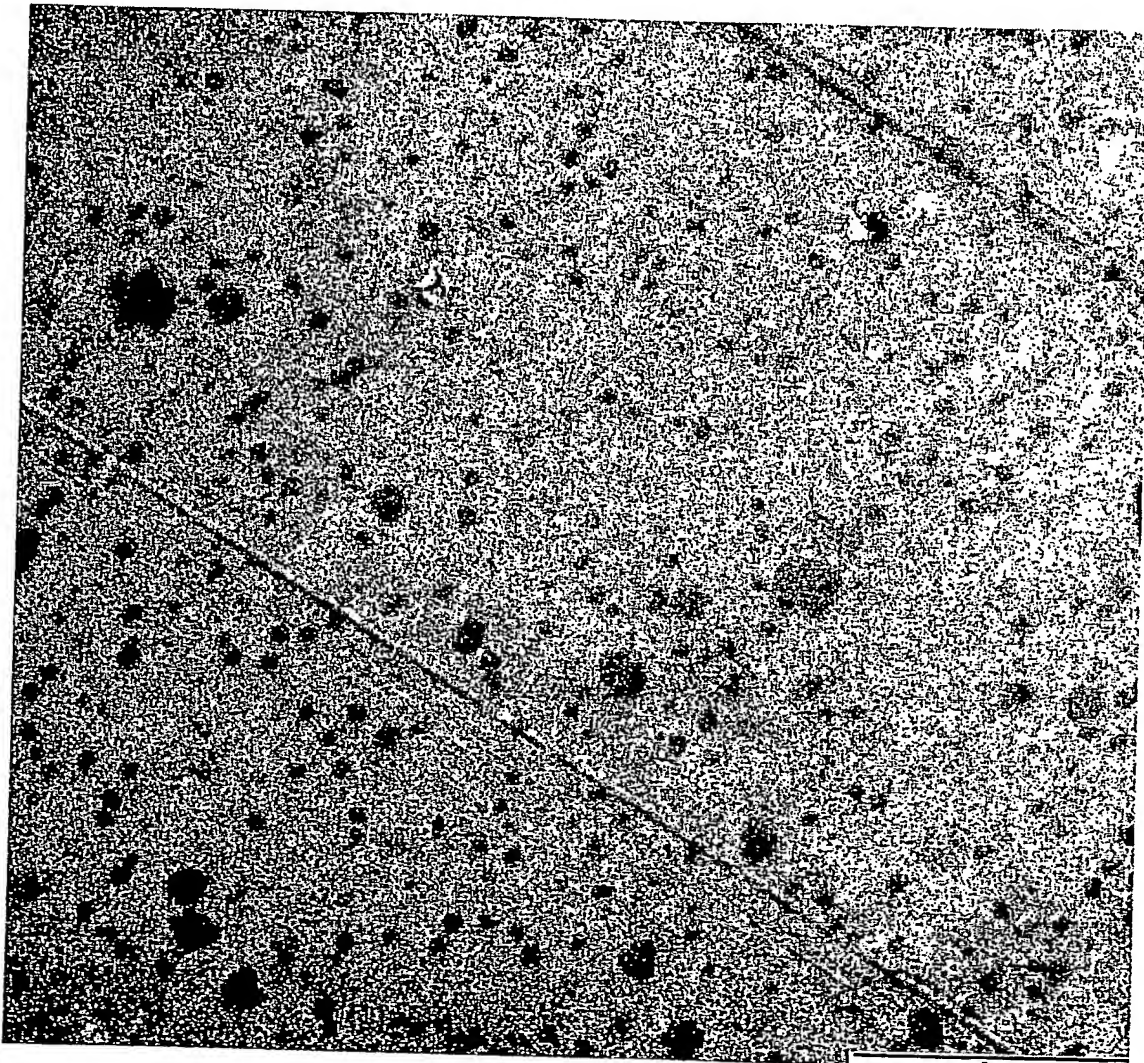


Abb. 2. TEM-Aufnahme eines PUR-Systems (E) herstellt aus einer  
erfindungsgemäßen Zusammensetzung und RC-DUR 120;  
Maßstab 5 µm (5000 fach).



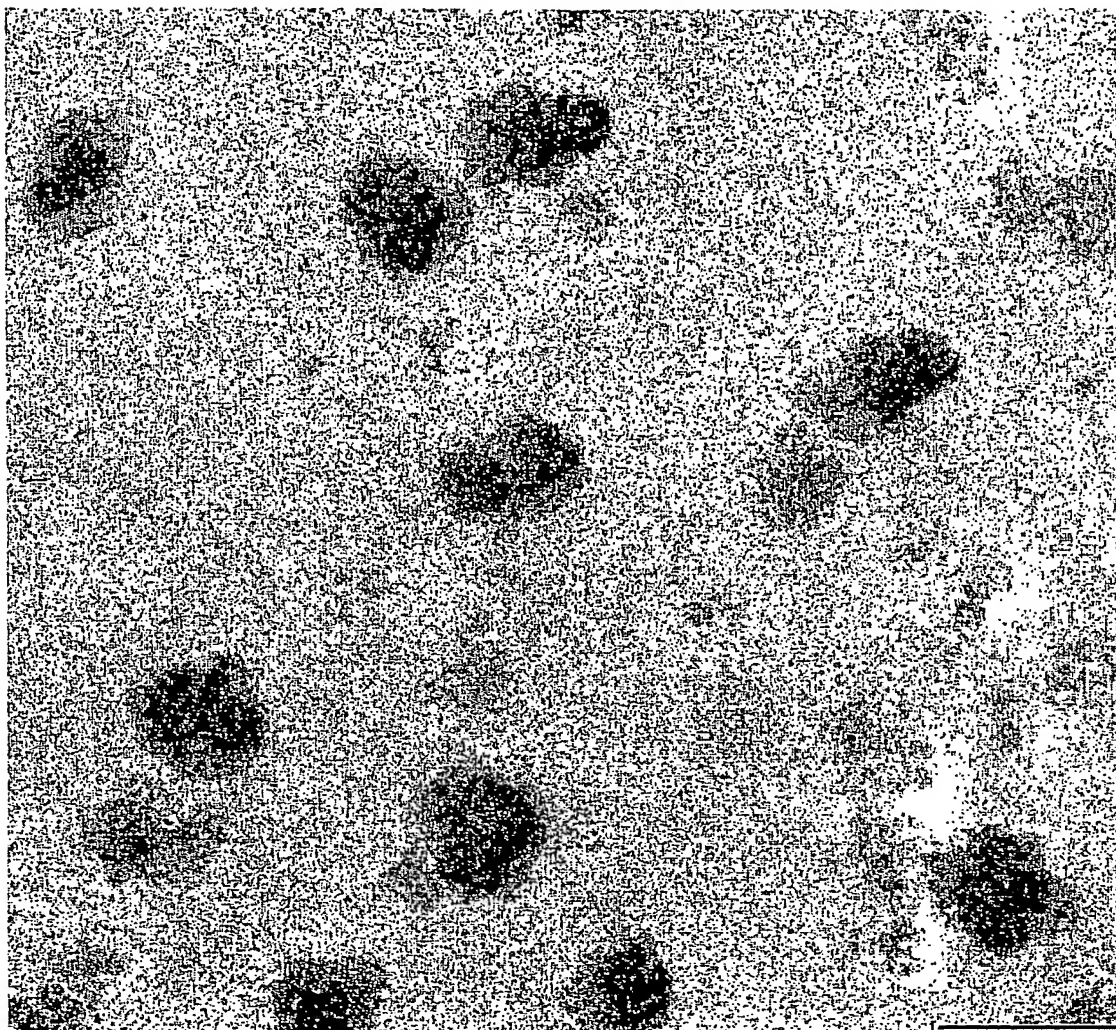


Abb. 3. TEM-Aufnahme eines PUR-Systems (E) hergestellt aus einer  
erfindungsgemäßen Zusammensetzung und RC-DUR 120;  
Maßstab 500 nm (50000 fach).

Die TEM-Aufnahmen zeigen, daß Partikel oder Partikelagglomerate mit Teilchendurchmessern hauptsächlich im Bereich von 50 nm bis 500 nm, bei einem mittleren Teilchendurchmesser von ca. 250 nm, vorliegen, wohingegen nach dem Einarbeiten der Mikrogele mittels Dissolver erfahrungsgemäß der mittlere Teilchendurchmesser bei ca. 120 nm liegt.

Die in diesem Beispiel direkt festgestellten Partikelgrößen stützen die im Beispiel 1 indirekt in der Kautschukgelpaste (D) mittels Laserdiffraktometrie (LD) bestimmten Werte.

Durch die besonders feine Verteilung der Mikrogele in der Kunststoffmatrix werden verbesserte Eigenschaften wie höhere Weiterreißfestigkeiten und höhere Schlagzähigkeiten erzielt.

5 **Beispiel 3:** Hydroxylgruppenmodifiziertes SBR-Gele (RFL 403B oder RFL 403A) in RC-Phen E 123

10 In dem nachfolgend beschriebenen Beispiel wird gezeigt, daß unter Verwendung von hydroxylgruppenmodifizierten Mikrogele auf Basis von SBR erfindungsgemäße Zusammensetzungen, die mit dem Homogenisator dispergiert wurden, nach der Aushärtung verbesserte Eigenschaften festzustellen sind, die durch die Nanopartikel bedingt sind.

In der nachfolgenden Tabelle ist beispielsweise die Zusammensetzung einer an Mikrogel neunzehnprozentigen Mikrogelpaste angegeben:

15

1. RC-Phen 123	75,127
2. Aktivator 105E	0,0613
2. Byk-LP X 6331	0,283
3. RFL 403B	18,868
T-Paste	5,660
<b>Summe</b>	<b>100</b>

Die verwendeten Abmischungen unterscheiden sich in der zugesetzten Mikrogelmenge und –art.

20 Bei RC-Phen E 123 handelt es sich um eine unaktivierte Polyolabmischung zur Herstellung von PUR im Kaltgießverfahren der Fa. RheinChemie Rheinau GmbH. Als Vernetzungs-Komponente wird RC-DUR 110, ein aromatisches Polyisocyanat der Fa. RheinChemie Rheinau GmbH, eingesetzt.

25 RC-PUR Aktivator 105E ist ein PU-Additiv der Fa. RheinChemie Rheinau GmbH .

Bei Byk-LP X 6331 handelt es sich um einen Entlüfter für PU-Systeme der Fa. Byk-Chemie GmbH.

RFL 403A ist ein vernetztes, oberflächenmodifiziertes Kautschukgel auf Basis SBR der Fa. RheinChemie Rheinau GmbH.

5 T-Paste ist ein Handelsprodukt der Fa. UOP. Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung wurde RC-Phen E 123 vorgelegt und RC-PUR Aktivator 105 E, Byk-LP X 6331, RFL 403A und T-Paste unter Rühren zugeben. Die Mischung wurde mindestens einen Tag lang stehen gelassen und dann mit dem Homogenisator weiterverarbeitet.

10 Die erfindungsgemäßen Zusammensetzung wurde bei Raumtemperatur in den Homogenisator gegeben und bei 900 bis 1000 bar im Batchbetrieb 2 mal durch den Homogenisator gegeben. Beim ersten Durchgang erwärmt sich die Mikrogelpaste auf ca. 40°C, beim zweiten Durchgang auf ca. 70°C.

Im Anschluß wurde die erfindungsgemäße Zusammensetzung mit RC-DUR 110 zu einem Polymer umgesetzt, das zu der Klasse der Kaltgießelastomere gehört.

15 Durch die Zugabe der Mikrogele in der Polyolkomponente von RC-Phen E 123 werden besondere Eigenschaften wie eine verbesserte Weiterreißfestigkeit, Verstärkung, höhere Härte und höhere Rückprallelastizität erzielt (siehe nachfolgende Tabellen und Abbildungen).

20 Tabelle. Spannung  $\sigma_x$  bei 50%, 100% und 200% Dehnung für System „RC-Phen 123 - RFL 403A - RC DUR 110“.

Mikrogelegehalt [%]	Spannung $\sigma_{50}$ [MPa]	Spannung $\sigma_{100}$ [MPa]	Spannung $\sigma_{200}$ [MPa]	Bemerkungen
0	0,7	1,0	1,5	dispergiert 25
0	0,7	1,0	1,6	Mit 2,2 % Omyalite 90
3,1	0,7	1,1	1,7	
6,1	0,9	1,3	2,1	
12	0,7	1,2	2,0	30

Der verstärkende Effekt von RFL 403A wird an den Spannungen  $\sigma_x$  bei 200% Dehnung deutlich.

Tabelle. Härte, Rückprallelastizität und Weiterreißfestigkeit für das System RC-Phen 123 -RFL 403A - RC DUR 110.

5

Mikrogel- gehalt [%]	Härte [ShA]	Rückprallelastizität bei 20°C [%]	Bemerkungen
0	46	49	dispergiert
0	47	50	Mit 2,2 % Omyalite 90
3,1	50	52	dispergiert
6,1	52	50	dispergiert
12	49	51	dispergiert

Interessant ist der Anstieg der Rückprallelastizität, obwohl das System RC-Phen E 123 schon hochelastisch ist.

Tabelle. Spannung  $\sigma_x$  bei 50%, 100% und 200% Dehnung für das System „RC-Phen 123 - RFL 403 B - RC DUR110“.

Mikrogel- gehalt [%]	Spannung $\sigma_{50}$ [MPa]	Spannung $\sigma_{100}$ [MPa]	Spannung $\sigma_{200}$ [MPa]	Spannung $\sigma_{300}$ [MPa]	Bruch- spannung $\sigma_B$ [MPa]
0	0,7	1,1	1,7	2,5	4,6
2,5	0,8	1,2	2,0	3,1	6,8
5	0,9	1,4	2,3	3,6	6,3
7,5	0,9	1,4	2,4	3,8	7,6
20	1,5	2,3	4,1	6,5	10,1
25	2,2	3,4	6	9,7	10,3

Der verstärkende Effekt von RFL 403B ist stark bei allen Dehnungen ausgeprägt.

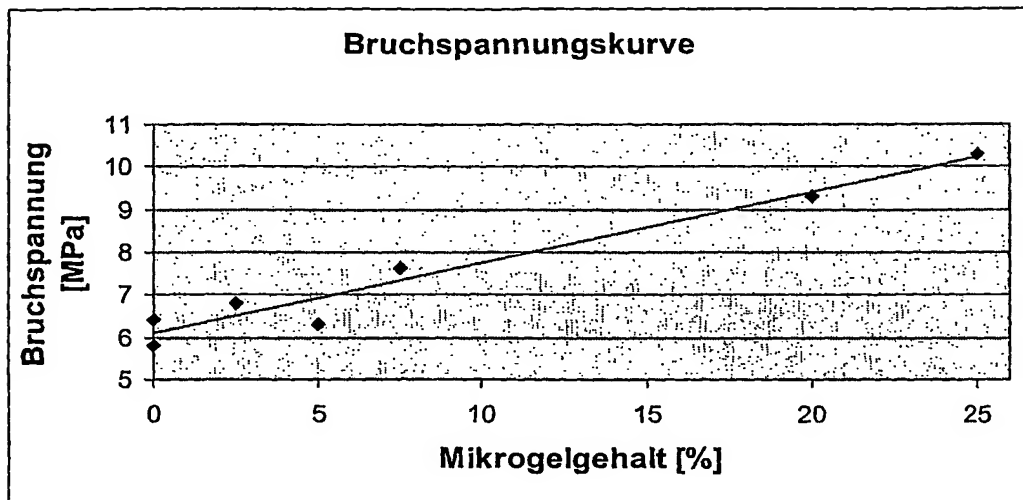


Abb. 4. Bruchspannungskurve für System „RC-Phen 123 - RFL 403B - RC DUR 110“ (Maschinenverarbeitung).

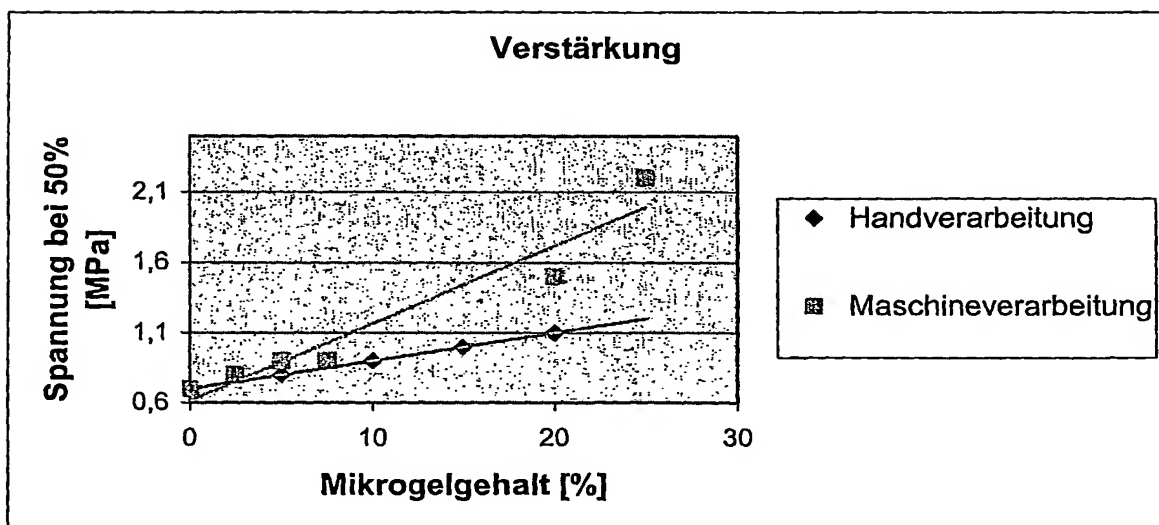


Abb. 5. Verstärkung bei 50% Dehnung für System „RC-Phen 123 - RFL 403 B - RC DUR 110“.

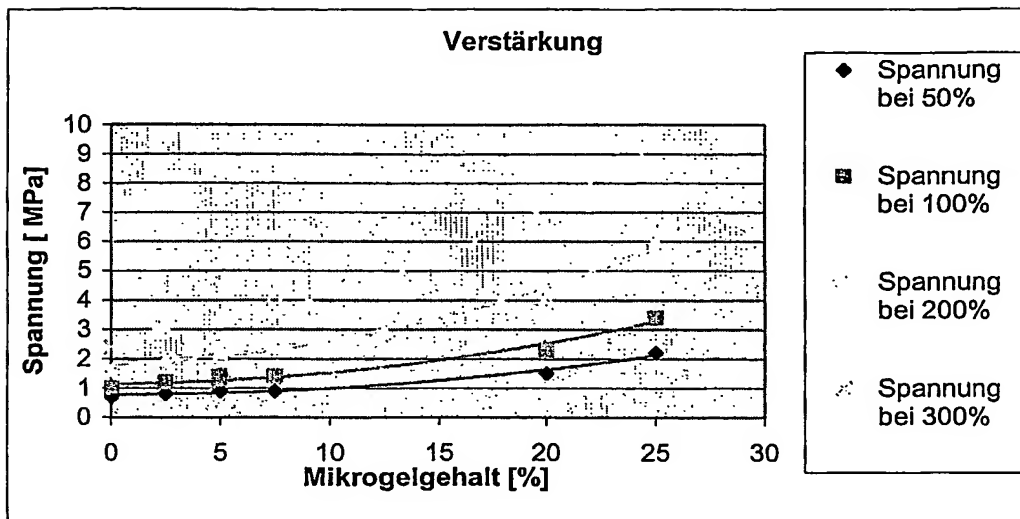


Abb. 6. Verstärkung für das System „RC - Phen 123 - RFL 403B - RC-DUR 110“ (Maschinenverarbeitung).

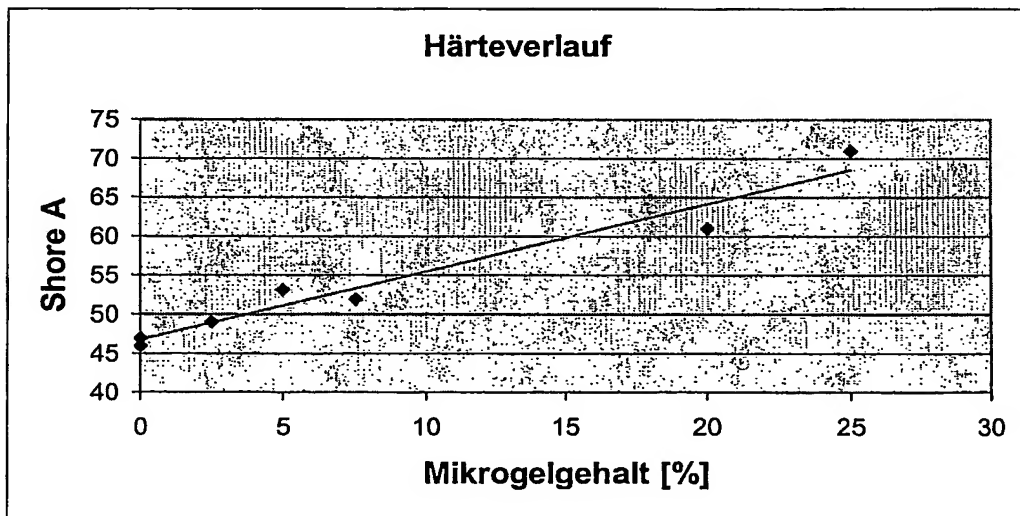


Abb. 7. Härteverlauf am System „RC-Phen 123 - RFL 403B - RC DUR 110 (Maschinenverarbeitung).

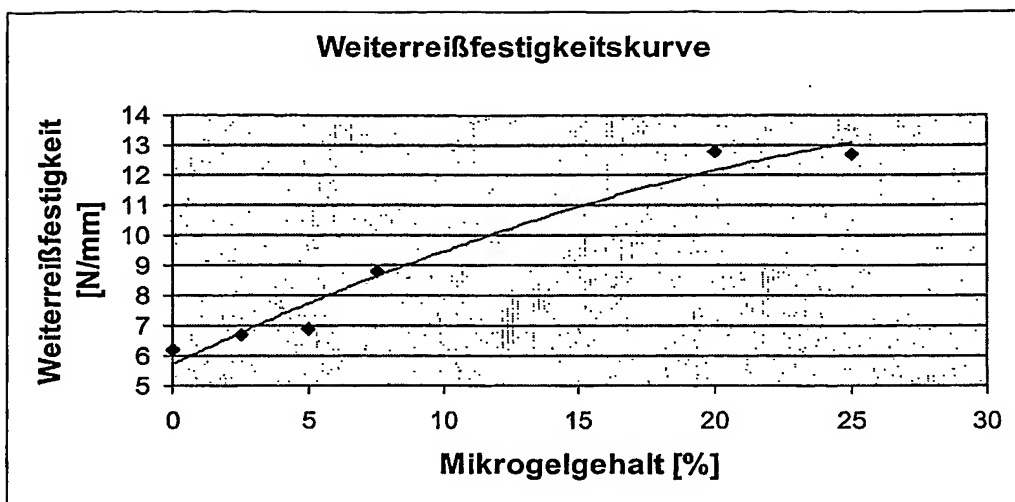


Abb. 8. Weiterreißfestigkeit vom System „RC-Phen123- RFL 403B – RC DUR110 (Maschinenverarbeitung).

**Beispiel 4:** Hydroxylgruppenmodifiziertes SBR-Gele (OBR 1212) in Desmophen 1600U

5

In dem nachfolgend beschriebenen Beispiel wird gezeigt, daß unter Verwendung von hydroxylgruppenmodifizierten Mikrogelen auf Basis von SBR erfindungsgemäße Zusammensetzungen, die hauptsächlich Primärpartikel mit einem mittleren Teilchendurchmessern hauptsächlich von ca. 60 nm enthalten, in einem Homogenisator durch Anwendung von 900 bis 1000 bar hergestellt werden können.

In der nachfolgenden Tabelle ist die Zusammensetzung der Mikrogelpaste angegeben:

15

1. Desmophen 1600U	90,000
2. OBR 1212	10,000
Summe	100,000

Bei Desmophen 1600U handelt es sich um ein Handelsprodukt/Polyol (Polyether) der Bayer AG.

OBR 1212 ist ein vernetztes, oberflächenmodifiziertes Kautschukgel auf Basis SBR der Fa. RheinChemie Rheinau GmbH.

5 Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung wurde Desmophen 1600U vorgelegt und OBR 1212 unter Rühren mittels Dissolver zugeben. Die Mischung wurde mindestens einen Tag lang stehen gelassen und dann mit dem Homogenisator weiterverarbeitet.

10 Die erfindungsgemäßen Zusammensetzung wurde bei Raumtemperatur in den Homogenisator gegeben und bei 900 bis 1000 bar im Batchbetrieb 4 mal durch den Homogenisator gegeben. Beim ersten Durchgang erwärmt sich die Mikrogelpaste auf ca. 40°C, beim zweiten Durchgang auf ca. 70°C. Danach wurde Mikrogelpaste auf Raumtemperatur abgekühlt und ein drittes und viertes Mal dispergiert.

15



# Differentielle und integrale Teilchengrößenverteilung - erstellt von BIS-SUA-SPA

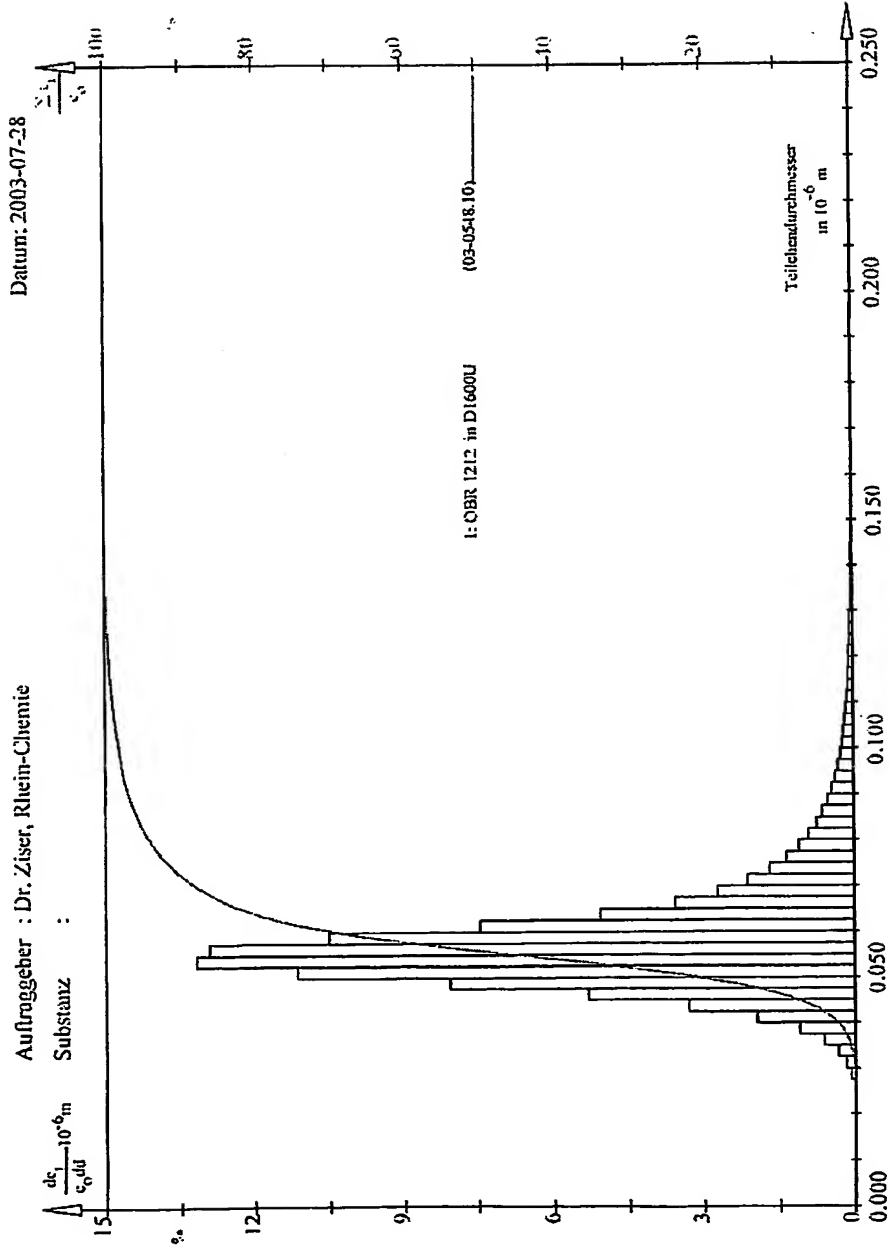
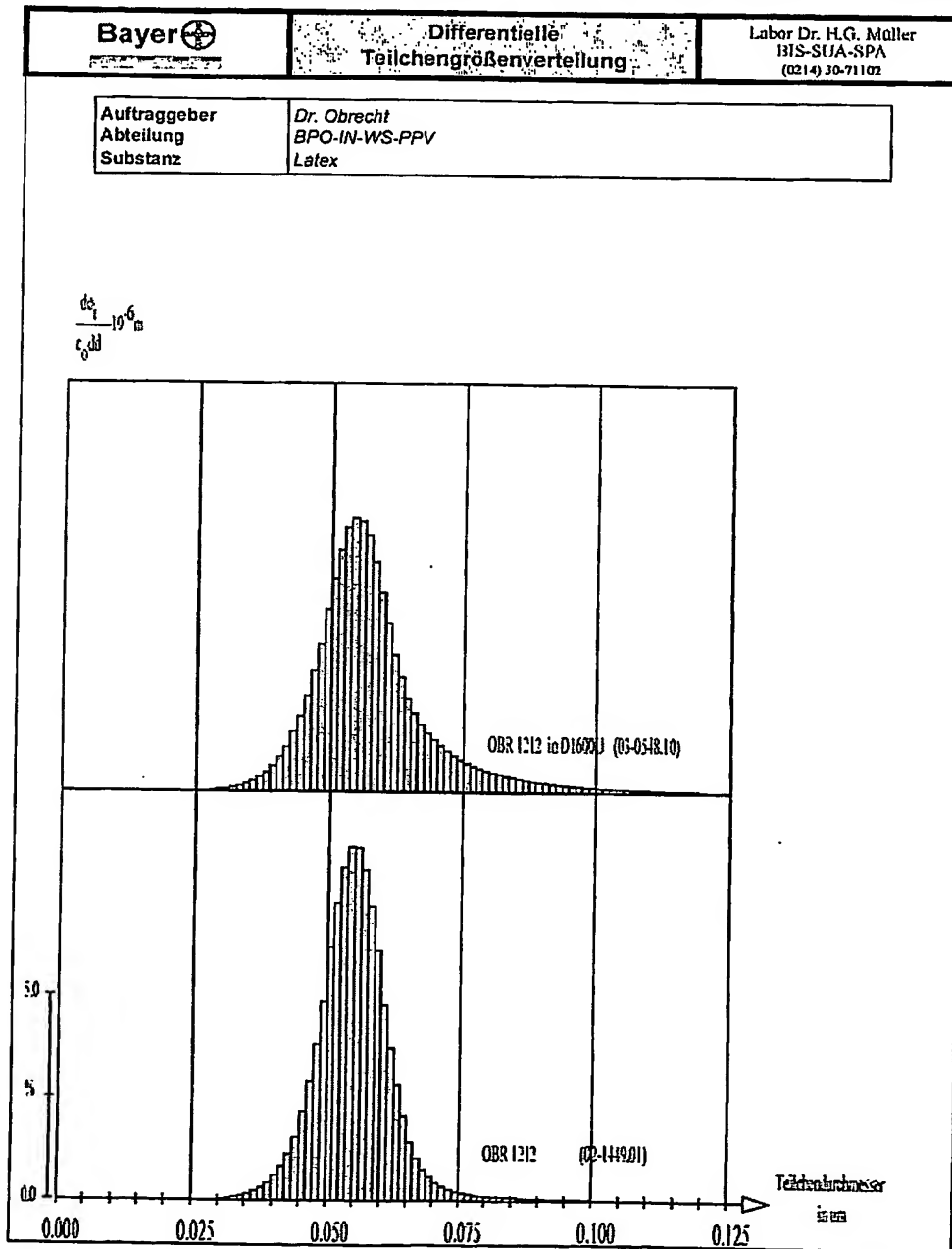


Abb. 9. Differentielle und integrale Teilchengrößenverteilung von OBR 1212 in Desmophen 1600U.

In Abb. 9 wird deutlich, dass es gelungen ist, festes OBR 1212 in Desmophen 1600U zu redispergieren. Der mittlere Teilchendurchmesser des OBR-Latex und des redispergierten OBR 1212 unterscheiden sich kaum. In beiden Materialien liegen vor allem Primärpartikel vor.

Abb. 10. Differentielle Teilchengrößenverteilung von OBR 1212-Latex und von OBR 1212, in Desmophen 1600U redispergiert, im Vergleich.



Literaturverzeichnis:

- 0) G. W. Becker, D. Braun,  
Kunststoff-Handbuch Bd. 10, „Duroplaste“, Carl Hanser Verlag,  
München, Wien, 1988, S. 1ff
- 1) Beispielsweise beschrieben von Walter Krauß in Kittel, Lehrbuch der Lacke  
und Beschichtungen, S. Hirzel Verlag Stuttgart • Leipzig, Bd. 2 (1998) 205ff
- 2) Beispielsweise beschrieben von Walter Krauß in Kittel, Lehrbuch der Lacke  
und Beschichtungen, S. Hirzel Verlag Stuttgart • Leipzig, Bd. 2 (1998) 197ff
- 3) Beispielsweise beschrieben von Walter Krauß in Kittel, Lehrbuch der Lacke  
und Beschichtungen, S. Hirzel Verlag Stuttgart • Leipzig, Bd. 2 (1998) 269ff
- 4) Beispielsweise beschrieben von Walter Krauß in Kittel, Lehrbuch der Lacke  
und Beschichtungen, S. Hirzel Verlag Stuttgart • Leipzig, Bd. 2 (1998) 272ff
- 5) Beispielsweise beschrieben von Walter Krauß in Kittel, Lehrbuch der Lacke  
und Beschichtungen, S. Hirzel Verlag Stuttgart • Leipzig, Bd. 2 (1998) 473ff
- 6) Beispielsweise beschrieben von Walter Krauß in Kittel, Lehrbuch der Lacke  
und Beschichtungen, S. Hirzel Verlag Stuttgart • Leipzig, Bd. 2 (1998) 416ff
- 7) William D. Pandolfe, Peder Baekgaard, Marketing Bulletin der Fa. APV  
Homogeniser Group – „High-pressure homogenisers processes, product and  
applications“

## **MIKROGELE IN VERNETZBAREN, ORGANISCHEN MEDIEN**

### **ZUSAMMENFASSUNG**

Die Erfindung betrifft eine Zusammensetzung, die ein spezifisches organisches, vernetzbares Medium und mindestens ein nicht durch energiereiche Strahlen vernetztes Mikrogel aufweist, Verfahren zu ihrer Herstellung, Verwendungen der Zusammensetzungen, daraus hergestellte Mikrogel-enthaltende Polymere und daraus hergestellte Formkörper oder Beschichtungen.